

IEVADS
KVALITATĪVĀ
KĪMISKĀ ANALIZĒ

PROF. A. KEŠĀNS

IEVADS
KVALITATĪVĀ ĶĪMISKĀ
ANALIZĒ

- I. Teoretiskā daļa * II. Kvalitatīvā analīze
III. Elementu raksturojums un ionu reakcijas

Prof. **A. Kešāns**

Otrs, pārlabots un paplašināts izdevums

Rīgā, 1940
Latvijas Valsts Universitāte

IEVADS

KVĀLITATĪVĀ KĪMISKA ANALĪZĒ

I. Ievads
II. Kvalitatīvā analīze
III. Īpašu tehnoloģiju un fonu reakcijas

Prof. A. Kēlars

Ofs. pārbaudījis un pagatojis izdevumu

Korrektūru lasījis autors.

Papīra formats: 730×1030 mm/32. — Papīrs: Nr. 110, 73 gr 1 m². — Iespiedloksņu skaits: 19+1½ pielikumam. — Iespiedzīmju skaits 1 iesp. loksnē: 48.160. — Metiens: 1600. — Pasūtījums Nr. 261.

Priekšvārdi

Šī grāmata ir domāta tādiem lasītājiem, kam nelielas zināšanas ķīmijā jau ir, vismaz tik daudz, cik ir palicis atmiņā no lekciju noklausīšanās neorganiskajā ķīmijā. Bet ja šās zināšanas izrādītos par mazām, tad lasītājs varēs tās papildināt ar ziņām, kas ievietotas grāmatas III daļā. Esmu gan ievietojis tekstā arī pavisam elementāras lietas; pa daļai tas bija vajadzīgs iekšējā sakara dēļ, kā arī tādēļ, ka grāmatā uz tām bija jāatsaucas.

Grāmatas I daļas nolūks ir apgaismot un sistematizēt ķīmiskās parādības no teorijas viedokļa. Te ir sakopotas nodaļas no fizikas, fizikalās un vispārējās ķīmijas un neorganiskās ķīmijas. Katra nodaļa ir pilnīgi patstāvīga; tomēr apcerēto jautājumu rinda ir tāda, ka katrs turpmākais balstās uz iepriekšējiem. Esmu mēģinājis šai grāmatas daļā dot grūtāko no tā kursa, ko no studenta prasa dažādos semināros, kollokvijos un tentamenos pirms iestāšanās kvalitatīvās analīzes laboratorijā.

Grāmatas II daļa ir kvalitatīvās ķīmiskās analīzes gaitas apraksts. Tā izņemama laboratorijā kopā ar praktiskiem darbiem kvalitatīvā analīzē. III daļā ir īsas ziņas par elementiem, to atrašanos dabā un iegūšanas veidu un par tiem elementu savienojumiem, kam kvalitatīvā analīzē ir lielāka nozīme. Analītiski svarīgākās ionu reakcijas katram ionam ir sakopotas atsevišķā nodaļumā, atzīmējot ar zvaigznīti * tās reakcijas, kas ieteicamas iona pierādīšanai.

Šai II izdevumā esmu centies novērst I izdevumā novērotās kļūdas un nepilnības. Tekstu vietām esmu papildinājis, bet sevišķi esmu paplašinājis analītisko daļu, ievēdot pie parastākajiem ioniem vienkāršākas mikroreakcijas, vismaz pa vienai pie katra iona.

Literatūra:

1. W. Böttger, Qualitative Analyse. 1925.
2. R. K. McAlpine and B. A. Soule, Qualitative Chemical Analysis. 1933.
3. L. J. Curtman, Qualitative Chemical Analysis. 1931.
4. E. H. Riesenfeld u. R. Klement, Anorganisch-chemisches Praktikum. 1934.

5. E. P. Treadwell and W. T. Hall, Analytical Chemistry. Vol. I. 1932.
6. E. H. Riesenfeld, Anorganische Chemie. 1939.
7. H. Remy, Anorganische Chemie I, 1939., II 1931.
8. Fr. Feigl, Qualit. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 1935.
9. G. Kramer, Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. 1937.

Autors

Rīgā, 1940. g. februārī.

Satura rādītājs

Teoretiskā daļa

	Lp. p.
I. Ievads	9—13
1. §. Vielu īpašības. Materija. 2. §. Vielu dalamības robeža. Molekula. 3. §. Materijas nezudības likums. 4. §. Enerģijas veidi. Ķīmiskā enerģija. Enerģijas nezudības likums. 5. §. Materijas un enerģijas īpašības. Enerģijas izklišanas likums.	
II. Vielas gāzveidīgais agregātveids	13—19
6. §. Agregātveida atkarība no temperatūras. 7. §. Boila-Mariota un Ge-Lisaka likumi. 8. §. Daltona likums. 9. §. Spiediena korektūras. 10. §. Avogadro hipoteze.	
III. Ķīmiskās parādības	20—24
11. §. Eksotermiskas un endotermiskas reakcijas. 12. §. Mechanisks maisījums un ķīmisks savienojums. 13. §. Analīze un sintēze. Saliktas vielas un elementi. 14. §. Allotropija. 15. §. Ķīmiski simboli un nolīdzinājumi. 16. §. Veselo skaitļu likums.	
IV. Ķīmiskās vienības	25—34
17. §. Ķīmiskā tieksme. 18. §. Ūdens analīze un sintēze. 19. §. Elementāro gāzu molekulu sastāvs. 20. §. Molekulvars un atomvars. 21. §. Gramatoms un grammolekula. 22. §. Nemainīgā sastāva likums. Gramkvivalents. 23. §. Elektroķīmiskais gramkvivalents. 24. §. Elementu vērtības. 25. §. Ķīmisko savienojumu formulas.	
V. Atomsvāra un molekulsvara noteikšanas principi	35—44
26. §. Dilonga un Pti likums. 27. §. Osmotiskais spiediens. 28. §. Molekulsvāra noteikšana. 29. §. Vielas sastāva aplēšana. 30. §. Vielas sastāva noteikšana. 31. §. Formulas atrašana.	
VI. Parādības ūdens šķīdumos	44—61
32. §. Vielu šķīšana. 33. §. Elektrolīti un neelektrolīti. 34. §. Elektrolītiskā disociācija. 35. §. Termiskā disociācija. 36. §. Elektrolītu osmotiskais spiediens. 37. §. Disociācijas pakāpe. 38. §. Skābes un bāzes jēdziens. 39. §. Skābes. 40. §. Bāzes. 41. §. Sāļi. 42. §. Disociācijas atkarība. 43. §. Elektrolīze. 44. §. Faradeja likumi.	
VII. Elementu periodiskā sistēma	61—72
45. §. Vēsture. 46. §. Vadītāji principi. 47. §. Katoda stari. 48. §. Atoma modelis. 49. §. Atoma numurs jeb kārtības skaitlis. 50. §. Savienojumu rašanās no atomiem. 51. §. Valences elektroni. 52. §. Kossel'a teorija. 53. §. Pozitīvie elementi. 54. §. Negatīvie elementi. 55. §. Kur pieskaitāms ūdeņradis.	
VIII. Oksidēšana un reducēšana	72—79
56. §. Oksidēšanas un reducēšanas jēdziens. 57. §. Status nascendi. 58. §. Oksidētāji. 59. §. Reducētāji. 60. §. Oksidēšanas un reducēšanas nolīdzinājumu sastādīšana. 61. §. Oksidētāju ionu reakciju shēmas. 62. §. Reducētāju ionu reakciju shēmas.	

IX. Ķīmiskais līdzsvars	79—98
63. §. Dinamiskā līdzsvara stāvoklis. 64. §. Darbīgo masu likums.	
65. §. Spiediena ietekme. 66. §. Temperatūras ietekme. 67. §. Līdzsvara iestāšanās ātrums. 68. §. Katalizātori. 69. §. Le Šateljē likums. 70. §. Disociācijas konstanta. 71. §. H ⁺ un OH ⁻ ionu koncentrācijas pamazināšana. 72. §. Buferu šķīdumi. 73. §. Šķīdības jeb ionu reizinājums. 74. §. Dažu vielu šķīdība ūdenī. 75. §. Barija sulfāta pārvēršana par karbonātu. 76. §. Ūdens disociācija. 77. §. Hidrolīze. 78. §. Dažu sāļu hidrolīzes grāds. 79. §. Skābes un bāzes stipruma apzīmēšana skaitļiem. 80. §. P _H jēdziens. 81. §. P _H dažādos šķīdumos. 82. §. Indikātori.	
X. Koordinācijas formulas	98—104
83. §. Pirmās pakāpes savienojumi. 84. §. Augstākās pakāpes savienojumi. 85. §. Vernerā koordinācijas teorija. 86. §. Koordinācijas skaitlis. 87. §. Kompl. savienojumi un divkāršas sāļi.	
XI. Vielas kolloīdais stāvoklis	104—107
88. §. Kolloīdā stāvokļa raksturojums. 89. §. Dažas kolloīdo šķīdumu īpašības.	
XII. Nomenklatūra	107—111
90. §. Binārie savienojumi. Peroksīdi. Skābes. Pārskābes un peroksiskābes. Anionu, kationu un kompleksu nosaukumi.	

Kvalitatīvā analīze

I. Priekšmēģinājumi	112—122
91. §. Priekšmēģinājumu raksturojums. 92. §. Bunzena deglis. 93. §. Pušamā caurule. 94. §. Karsēšana stobriņā. 95. §. Reducēšana uz ogle. 96. §. Anionu reducēšana. Heparreakcija. 97. §. Krāsainas perles pagatavošana. 98. §. Mēģinājumi ar tumšas liesmas nokrāsošanu. 99. §. Uzsodrējums uz porcelāna bļodiņas. 100. §. Sakausesjums ar sodu un salpetri. 101. §. Apstrādāšana ar sērskābi un nātrija hidroksīdu.	
II. Vielas sagatavošana analīzei slapjā ceļā	123—128
102. §. Vispārēji aizrādījumi. 103. §. Sasmalcināšana. 104. §. Šķīdināšana. 105. §. Nešķīstošu savienojumu sadalīšana. 106. §. Reducēšana ar Hempel'a paņēmienu. 107. §. Metālu un to sakausesjumu šķīdināšana. 108. §. Skābes iztvaicēšana. 109. §. Izķūpināšana ar konc. sērskābi. 110. §. Traucētājas vielas.	
III. Analīze slapjā ceļā	128—131
111. §. Nogulsnešana. 112. §. Nogulsnešana ar H ₂ S. 113. §. Reducēšana analīzes gaitā. 114. §. Filtrēšana. 115. §. Nogulšņu izmazgāšana. 116. §. Nogulšņu noņemšana no filtra. 117. §. Nogulšņu šķīdināšana. 118. §. Vienas skābes apmaiņa pret otru.	
IV. Kationu analīze	131—148
119. §. Kationu iedalīšana grupās. 120. §. I grupa. Traucējumi un sarežģījumi I grupā. 121. §. II grupa. 122. §. Apakšgrupu at-	

dališana ar KOH sārnu. 123. §. Traucējumi un sarežģījumi II grupā. 124. §. III grupā. 125. §. Traucējumi III grupā. 126. §. IV grupa. 127. §. V grupa.

V. Anionu analīze	148—152
128. §. Vispārējie aizrādījumi. Novārijums ar sodu. 129. §. Anionu iedalīšana grupās. 130. §. Dažas anionu atdalīšanas schemas.	
VI. Mikroķīmiskās reakcijas	152—154
131. §. Mikroķīmisko reakciju tipi. 132. §. Mikroreakciju jūtība. 133. §. Mikroķīmiskās operācijas.	

Elementu īpašības un ionu reakcijas

I. Nemetalli	155—221
134. §. Nemetallu raksturojums. 135. §. Skābeklis. 136. §. Ozons. 137. §. Ūdeņraža peroksīds. 138. §. Hidroksilions. 139. §. Ūdeņradis. 140. §. Hidrīdi. 141. §. Ūdeņraža ions. 142. §. Oglekļa allotropiskie veidi. 143. §. Oglekļa (II)-oksīds. 144. §. Oglekļa dioksīds. 145. §. Ogļskābe. 146. §. Etiķskābe. 147. §. Skābeņskābe. 148. §. Vīnskābe. 149. §. Cianūdeņraža skābe. 150. §. Dīciāns. 151. §. Vienkāršie cianīdi. 152. §. Kompleksie cianīdi. 153. §. Cianiona reakcijas. 154. §. Rodanūdeņraža skābe. 155. §. Ferrocianūdeņraža skābe. 156. §. Ferrocianiona reakcijas. 157. §. Ferricianūdeņraža skābe. 158. §. Slāpeklis. 159. §. Ammonjaks. 160. §. Hidroksilamīns. 161. §. Hidrazīns. 162. §. Slāpekļūdeņraža skābe un azīdions. 163. §. Slāpekļa (I)-oksīds. 164. §. Slāpekļa (II)-oksīds. 165. §. Slāpekļa (III)-oksīds. 166. §. Slāpekļa dioksīds un tetroksīds. 167. §. Slāpekļa pentoksīds. 168. §. Slāpekļpaskābe un nitrīts. 169. §. Slāpekļskābes īpašības. 170. §. Pseudoskābe un istā skābe. 171. §. Slāpekļskābes iegūšana. 172. §. Slāpekļskābes ķīmiskā daba. 173. §. Autokatalīze. 174. §. Nitrācija reakcijas. 175. §. Sērs un tā īpašības. 176. §. Sērūdeņradis. 177. §. Sēra dioksīds. 178. §. Sērpaskābe un sulfīts. 179. §. Sēra trioksīds. 180. §. Sērskābe. 181. §. Sulfācija reakcijas. 182. §. Tiosulfāts. 183. §. Halogēnu raksturojums. 184. §. Fluors. 185. §. Fluorūdeņradis. 186. §. Fluoriona reakcijas. 187. §. Hlors. 188. §. Chlorūdeņradis. 189. §. Chloriona reakcijas. 190. §. Chlora oksīdi un skābes. 191. §. Chlora monoksīds un chlorpaskābe. 192. §. Hipochlorīta reakcijas. 193. §. Chlordioksīds. 194. §. Chlorāti un chlorskābe. 195. §. Chlorācija reakcijas. 196. §. Perchlorāti un chlorpārkābe. 197. §. Chlorheptoksīds. 198. §. Perchlorācija reakcijas. 199. §. Broms. 200. §. Bromūdeņradis. 201. §. Bromu savienojumi ar skābekli. 202. §. Bromācija reakcijas. 203. §. Jods. 204. §. Jodūdeņradis. 205. §. Mikroķīmiska Cl', Br' un J'' pierādīšana. 206. §. Joda savienojumi ar skābekli. 207. §. Jodācija reakcijas. 208. §. Jodpārkābe un perjodāti. 209. §. Fosfors. Allotropiskie veidi. 210. §. Fosforu savienojumi ar ūdeņradi. 211. §. Fosfora	

oksidi. 212. §. Fosfora skābes. 213. §. Fosfācija reakcijas. 214. §. Bors. 215. §. Bora trioksids, borskābe un tās esteri. 216. §. Borskābes un borātu reakcijas. 217. §. Silīcijs. 218. §. Silīcija dioksids. Ūdensstikls. 219. §. Silīcijskābe. Heksafluorsilīcijskābe. Silīcija tetrafluorīds. 220. §. Fluorsilikācija reakcijas. 221. §. Silikātu uzslēgšana. 222. §. Silikātu un silīcijskābes reakcijas.

II. Metalli 221—296

223. §. Vispārīgās īpašības. 224. §. Sārmu metālu raksturojums. 225. §. Litijs. 226. §. Nātrijs. 227. §. Nātrija reakcijas. 228. §. Kalcijs. 229. §. Kalija reakcijas. 230. §. Sārmzemju metāli. 231. §. Magnezījs. 232. §. Magnezija reakcijas. 233. §. Kalcijs. 234. §. Kalcija reakcijas. 235. §. Stroncijs. Reakcijas. 236. §. Barijs. 237. §. Barija reakcijas. 238. §. Alumīnijs un tā savienojumi. 239. §. Alumīnija reakcijas. 240. §. Chroms. 241. §. Chroma oksīds un hidroksīds. 242. §. Chromāti un dichromāti. Chromskābes anhidrīds. 243. §. Peroksichromskābe un peroksichromāti. 244. §. Chroma reakcijas. 245. §. Dzelzs. 246. §. Dzelzs oksīdi un hidroksīdi. 247. §. Sālis. 248. §. Ferroīona un ferriīona reakcijas. 249. §. Kobalts. 250. §. Kobalta reakcijas. 251. §. Niķelis. 252. §. Niķeļa reakcijas. 253. §. Mangans. 254. §. Divvērtīgā mangana savienojumi. 255. §. Trīsvērtīgā mangana savienojumi. 256. §. Četrvērtīgā mangana savienojumi. 257. §. Sešvērtīgā mangana savienojumi. 258. §. Septiņvērtīgā mangana savienojumi. 259. §. Mangana reakcijas. 260. §. Cinks. 261. §. Cinka reakcijas. 262. §. Svins. 263. §. Divvērtīgā svina savienojumi. 264. §. Četrvērtīgā svina savienojumi. 265. §. Svina reakcijas. 266. §. Dzīvsudrabs. 267. §. Vienvērtīgā dzīvsudraba savienojumi. 268. §. Divvērtīgā dzīvsudraba savienojumi. 269. §. Merkuroīona un merkuriīona reakcijas. 270. §. Bismuts. 271. §. Bismuta reakcijas. 272. §. Vaŗš. 273. §. Vienvērtīgā vaŗa savienojumi. 274. §. Divvērtīgā vaŗa savienojumi. 275. §. Vaŗa reakcijas. 276. §. Kadmijs. 277. §. Kadmija reakcijas. 278. §. Sudrabs. Kompleksie savienojumi. 279. §. Sudraba reakcijas. 280. §. Alva. 281. §. Divvērtīgās alvas savienojumi. 282. §. Četrvērtīgās alvas savienojumi. 283. §. Stannoīona un stanniīona reakcijas. 284. §. Antimons. 285. §. Negatīvi trīsvērtīgā antimona savienojumi. 286. §. Trīsvērtīgā antimona savienojumi. 287. §. Piecvērtīgā antimona savienojumi. 288. §. Antimona reakcijas. 289. §. Arsens. 290. §. Negatīvi trīsvērtīgā arsena savienojumi. 291. §. Pozitīvi trīsvērtīgā arsena savienojumi. 292. §. Piecvērtīgā arsena savienojumi. 293. §. Skābi un baziski sulfīdi. 294. §. Arsena reakcijas. 295. §. Molibdens. 296. §. Volframs. 297. §. Vanādijs. 298. §. Zelts. Trīsvērtīgā zelta savienojumi. 299. §. Zelta reakcijas. 300. §. Platīns. 301. §. Titāns.

Alfabetisks satura rādītājs	297
Elementu periodiskā sistema	304

Pirmā daļa.

Teoretiskā daļa

I. Ievads

Vielu raksturīgās un neraksturīgās īpašības. Materija.

1. §. Dabā ir daudz dažādu vielu. Viena no otras tās atšķiras ar savām īpašībām: krāsu, smaku, garžu, kušanas un viršanas temperatūru u. t. t. Tās ir vielu raksturīgās īpašības. Katrai vielai ir daudz dažādu īpašību, bet ne visas īpašības ir raksturīgas. Vielas daudzums, temperatūra, ārējā forma (garš, tievs, resns, smalks, rupjš u. t. t.) ir neraksturīgas īpašības. Visas tās īpašības, ko vielai var pielikt vai atņemt, ir neraksturīgas īpašības. Bet kristallu forma, kuņā viela kristalizējas, ir raksturīga īpašība, jo tā ir dabas dota.

Daudz ir tādu īpašību, kas vienas pašas par sevi ir neraksturīgas, jo sastopamas pie daudzām vielām, bet ir gan raksturīgas, ja atrodas kopā ar citām īpašībām. Balta krāsa nav raksturīga vilnai, jo vilna var būt arī citādā krāsā, bet pienam, sniegam un cukuram tā ir raksturīga. Vielas pazīst ne pēc kādas vienas īpašības, bet pēc vairāku īpašību kopības.

Ķīmijā vielas raksturojumā parasti ietilpst: vielas ķīmiskais sastāvs, kušanas un viršanas temperatūra, kristallu sistema un forma, kuņā viela kristalizējas, krāsa, smaka, garža, attiecības pret citām vielām u. c.

Visas vielas kopā apzīmē ar vārdu *materija*.

Vielu dalāmības robeža. Molekula.

2. §. Vielas sadalīšanas pakāpe, piem., graudu lielums, nav tās raksturīga īpašība, jo šo īpašību var pielikt vai atņemt. Tādēļ vielas mehāniska sadalīšana neietekmē tās raksturīgās īpašības. Vārāmās sāls sāļā garža piemīt tiklab lielam, vairāk kilogramu smagam gabalam, kā arī sikam sāls puteklišam, ko tikai mikroskopā var saskatīt. Rodas jautājums: vai vielas mehānisku dalīšanu varētu turpināt līdz bezgalībai ar nosacījumu, ka vielai vēl paliek tās raksturīgās īpašības, piem., sāļij sāļā garža?

Vielas mehāniska dalīšana līdz bezgalīgi mazām daļiņām nav iespējama, jo visām vielām ir graudaina uzbūve. Neviena viela nepārtraukti nepiepilda to telpu, ko tā aizņem. Visblīvākās vielas, kā zelts un platīns, temperatūrai kritoties, pamazina savu tilpumu; arī mehāniski tās var saspīest. Sadalot vielu arvienu mazākās daļiņās, beidzot būtu jānonāk pie robežas, kur tālāka dalīšana ar nosacījumu, ka vielai paliek tās raksturīgās īpašības, nebūtu vairs iespējama. Šī robeža būtu sasniegta, ja dalīšanas rezultātā rastos atsevišķas molekulas.

Molekula ir vielas vismazākā daļiņa, kurai vēl piemīt dotās vielas raksturīgās īpašības: ķīmiskais sastāvs, smaka, garža, noteikta iedarbība uz citām vielām u. c.

Tālāka vielas dalīšana, kad sašķeļas molekulas, pie saliktām vielām arī ir iespējama; tādu dalīšanu sauc par ķīmisku. Bet tad dotā viela zaudē savas raksturīgās īpašības un sadaloties pārvēršas par citām vielām ar citādām raksturīgām īpašībām. Ķīmiski sadalot vāramās sāls molekulas, piem., ar elektrolīzi, dabū gāzi chloru un metālu nātriju, kas nemaz nav līdzīgi sāļi, no kuņas tie radušies.

Vienai vielai visas molekulas ir vienādas, bet katrai vielai citādas. Visas molekulas ir ļoti mazas, caurmērā 10^{-6} — 10^{-7} mm, tā kā 1 miljons molekulu, ja tās saliktu vienu pie otras, aizņemtu mazāk nekā 1 mm gaļu gabalu. Vienā kubikcentimetrā jebkuņas gāzes pie 0° un 760 mm spiediena atrodas $27 \cdot 10^{18}$ (27 triljoni) molekulu.

Materijas nezudības likums.

3. §. Gandrīz visām vielām piemīt īpašība ķīmiski iedarboties ar kādu citu vielu un pārvērsties: dotās vielas pazūd, to vietā rodas citas vielas ar citām raksturīgām īpašībām. Visas šādas ķīmiskas pārmaiņas jeb reakcijas vienmēr ir saistītas ar siltuma (enerģijas) atdalīšanos no materijas vai pievienošanās materijai. Rodas jautājums: vai materijas daudzums, kas atrodas izejvielās, pilnīgi pāriet pēc notikušās pārmaiņas iegūtajos produktos, vai varbūt daļa materijas pārmaiņas laikā pārvēršas par siltumu un izkliet? Un otrādi: vai siltums (enerģija), pievienojoties materijai, nepaliek tās daudzumu? Par materijas daudzumu spriež pēc tās svāra (masas), tādēļ šo jautājumu mēģināja atrisināt ar svāriem un svārsšanu. Krievu ķīmiķis Lomonosovs laikmetā no 1756.—1760. g., franču ķīmiķis Lavoazjè (Lavoisier) no 1770.—1789. g. un vēlākā laikā Landolts no 1890.—1907. g. u. c. ar mēģinājumiem pierādīja, ka izejvielās ņemtais svārs svārsšanas kļūdu robežās vienmēr ir atrodams iegūto vielu svārā. Landolta svārsšanas kļūdas nepārsniedza 0,03 mg. Tagad ar parastajiem mikrosvāriem var svārt ar pareizību līdz 0,002 mg, bet ar sevišķi jūtīgiem svāriem pat līdz 0,000002 mg.

Pēc tagadējiem uzskatiem arī visjūtīgākie svāri materiāla nezudības likuma pārbaudīšanai ir pārāk rupja ierīce. Piem., ja kādā reakcijā ar svēršanu būtu jāpārbauda, vai ūdens molekulas neiet zudumā, tad svēršanas kļūdu robežās, proti 0,000002 mg ūdens, būtu 67 miljoni molekulu. Šāds milzīgs molekulu skaits nepamanīts varētu pazust vai arī rasties klat. Tomēr praktiskām vajadzībām, piem., ķīmiskai analīzei, arī svēršanas kļūdu robežās pierādītais materiāla nezudības likums ir bezgalīgi svarīgs.

Ķīmiskās reakcijās materiāls neiet zudumā un nerodas arī klat. Izejvielās ņemtais materiāla daudzums vienmēr pilnīgi ir atrodams reakcijas produktos.

Enerģijas veidi. Ķīmiskā enerģija. Enerģijas nezudības likums.

4. §. Kā materiāls ir visu vielu kopējais apzīmējums, tā enerģija ir visu enerģijas veidu kopējais apzīmējums. Pazīstamākie enerģijas veidi ir: siltums, gaismas, mehāniskā enerģija, ķīmiskā enerģija u. c. Ķīmiskā enerģija ir potenciālās enerģijas veids, kas atrodams visās vielās, kas reaģējot un pārvērsdamās var radīt gaismu, siltumu, elektrību vai kādu citu enerģijas veidu. Degvielas sadegot rada siltumu, tādēļ var sacīt, ka degvielās, piem., malkā un akmeņoglēs, ir ķīmiskā enerģija. Kad degvielas deg, ķīmiskā enerģija pārvēršas par gaismu un siltumu. Degvielas pārķot, maksu aplēš pēc enerģijas daudzuma, kas tanīs atrodas, parasti pēc kaloriju skaita, ko sadegot rada 1 kg degvielas. Tādēļ ķīmiskās enerģijas daudzumu parasti izteic siltuma kalorijās.

Dabā degvielas rodas tādā ķīmiskā reakcijā, kurā enerģija pievienojas materiālam no ārienes. Piem., koksne (celuloza) rodas no ūdens, ogļskābes gāzes un saules gaismas un siltuma.

No visiem enerģijas veidiem ķīmiskā enerģija visvieglāk ir uzkrājama un uzglabājama. Citi enerģijas veidi izklīst daudz ātrāk. Tādēļ tirdzniecībā pārķ un pārķod galvenā kārtā ķīmisko enerģiju. Akmeņogles, malka, nafta, petroleja, benzīns, labība, uztura vielas ir ķīmiskās enerģijas krājumi, kas sadegot rada siltumu un citus enerģijas veidus.

Enerģijas veidi var pārvērsties viens otrā: elektrība par mehānisko enerģiju, gaismu, siltumu vai ķīmisko enerģiju; ķīmiskā enerģija par elektrību, gaismu vai siltumu u. t. t. Visi enerģijas veidi ļoti viegli pārvēršas par siltumu, bet siltums par citiem enerģijas veidiem tikai ar grūtībām un nepilnīgi. Tādēļ siltums ir visparastākais un arī vislētākais enerģijas veids. Arī ķīmiskās reakcijas visbiežāk norit tā, ka ķīmiskā enerģija atdalās un izklīst siltuma veidā.

Enerģijas veidi, pārvērsdamies viens otrā, pārvēršas noteiktās daudzumu attiecībās. Tādēļ jāsecina, ka enerģija nevar rasties no nekā un nevar iznīkt. Enerģijas daudzums ir pastāvīgs. Tas ir enerģijas nezudības likums.

Materijas un enerģijas īpašības. Enerģijas izklišanas likums.

5. §. Materijai piemīt īpašība savilkties kopā vienā vietā. Atsevišķas materijas daļas (masas) pievelk viena otru ar spēku, kas ir proporcionāls to masu reizinājumam un pretēji proporcionāls attāluma kvadrātam starp masu smaguma centriem. Tas ir Ņūtona (Newton) 17. g. s. atrastais gravitācijas likums, pēc kuŗa savstarpīgi pievelkas lielas materijas masas pasaules telpā un mazas materijas daļiņas, vienalga kur tās atrodas. Zemes virsū šī gravitācija izpaužas kā vielu un ķermeņu svars.

Turpretī enerģija visos tās veidos izklīst. Sasildīts ķermenis atdziest, ūdeņi satek jūrā, mechaniskā enerģija ar berzi pārvēršas par siltumu un izklīst; vielas, kas ir bagātas ar ķīmisko enerģiju, tiecas iedarboties ar citām vielām, pie kam enerģija atdalās siltuma veidā un izklīst. Šai ziņā enerģija ir tiešs materijas pretstats.

Visās vielās bez izņēmuma lielākā vai mazākā daudzumā ir saistīta enerģija. Tas redzams no tam, ka vielu īpašības izpaužas enerģētiski: svars, nokrāsa, temperatūra, ķīmiskā enerģija u. c. īpašības nojaušamas tikai no kādas enerģētiskas iedarbības, kam par cēloni ir kāds enerģijas veids. Ja vielai pievieno vai atņem enerģiju, tad mainās arī vielas īpašības. Šī īpašību maiņa var būt pārejoša, kad mainās kāda neraksturīga īpašība, piem., viela no siltuma pievadišanas kūst un kļūst šķidra, pēc tam atkal atdziest un sacietē. Tādu pārmaiņu sauc par fizikālu. Bet pārmaiņa var būt arī paliekoša, piem., baltais fosfors, atdalīdams enerģiju, pārvēršas par sarkano. Te mainās vielas raksturīgās īpašības. Tādu pārmaiņu sauc par ķīmisku parādību. Visos gadījumos, kad mainās kādas vielas raksturīgās īpašības, mainās arī šās vielas ķīmiskās enerģijas daudzums, un ar to atšķiņas ķīmiskās parādības no fizikālajām. Daudz tomēr ir tādu parādību, kas reizē ir fizikālas un ķīmiskas; tādēļ asi norobežot vienu parādību grupu no otras nav iespējams.

Materijas nezudības un enerģijas nezudības likumi nekā nesaka par to, kas dabā notiek vai var notikt. Tie tikai ierobežo visas dabas parādības tai ziņā, ka rāda, kas nevar notikt. Proti, materija (masa) un enerģija nevar rasties no nekā un nevar iet zudumā. Visas parādības, kas notiek pašas no sevis vai cilvēka vadītas, notiek tā, ka abas šīs esības (substancēs) — materija un enerģija — var gan bezgalīgi pārveidoties, bet katra no tām kopsummā paliek nemainīgā daudzumā.

Bet citā ziņā dabas parādībās tomēr ir saskatāma kāda noteikta likumība: visas parādības norit tikai vienā virzienā. Cilvēki, kustoņi un augi rēdas, pieaug, noveco un nomirst. Ūdeņi tek no kalna lejā. Malka un citas degvielas sadeg ugunī vai citādi lēni oksidējas. Metalli korrodējas (sarūs) u. t. t. Neviena no šām parādībām nekad nenorit pretējā virzienā. Cilvēks ar savu gribu dažas no tām gan var vadīt pretējā virzienā, it kā

pretēji dabas likumam, piem., ūdeni ar sūkni uzcelt kalnā. Bet parādības dziļāka analīze rāda, ka arī šai gadījumā te viss notiek pēc tā paša dabas likuma. Ūdens uzcelšanai kalnā ir vajadzīga enerģija, kas jāņem no kāda cita dabas procesa, kur tā izkliņst, piem., no kāda cita ūdens krājuma, kas tek no kalna lejā lielākā daudzumā, nekā ar sūkni tiek uzcelts kalnā.

Visas parādības bez izņēmuma ir saistītas ar enerģijas izkliņšanu. Ja arī kādā procesā enerģija tiek uzkrāta, tad šī uzkrājamā enerģija nāk no kāda cita procesa, kur enerģija izkliņst lielākā daudzumā, nekā pirmajā vietā tiek uzkrāta, tā kā kopsummā pārsvarā ir izkliņšanas process. Visi enerģijas veidi, arī ķīmiskā enerģija, pārveidodamies un slīdēdami no augstāka potenciāla uz zemāku, pārveido arī vielas, ar kuņām enerģija ir saistīta, pie kam daļa enerģijas pārveidojas par siltumu. Bet siltums ir visnevērtīgākais enerģijas veids, jo to nekad nevar pilnīgi pārvērst par citiem enerģijas veidiem. Viena daļa siltuma vienmēr paliek nepārvērsta un izkliņst pasaules telpā. Tāpat vielas, kas bagātas ar ķīmisko enerģiju, nav pastāvīgas; tās pārvēršas par citām vielām, kam ķīmiskās enerģijas jau mazāk u. t. t. Gala rezultātā visi ūdeņi satek pasaules okeanā, visas vielas pārvēršas par tādām, kam maz ķīmiskās enerģijas. Organiskās vielas oksidējas par neorganiskām — ūdeņi, ogļskābes gāzi un brīvu slāpekli. Neorganiskās vielas sairst par karbonātiem un neitrāliem oksīdiem. Saules enerģija gan šo devalvācijas procesu palēnina, veidodama no mazvērtīgām neorganiskām vielām augstvērtīgas, ar ķīmisko enerģiju bagātas organiskas vielas. Bet arī saules enerģija pamazām, kaut arī ļoti lēnām, izkliņst. Enerģijas kopdudzums gan ir pastāvīgs, bet pati enerģija laika maiņā izkliņst, kļūst mazvērtīga. Tā enerģijas izkliņšanas likums noteic visa esošā neatvairāmo likteni.

Enerģijas izkliņšanas likumu pirmais formulēja lords Kelvins (toreiz vēl W. Thomson's) 1856. g. Kopā ar materijas nezudības un enerģijas nezudības likumiem tas ir visu noteikto jeb eksakto dabas zinātņu pamats.

II. Vielas gāzveidīgais agregātveids

6. §. Vielas agregātveids ir atkarīgs no siltuma daudzuma, kas ar vielu ir saistīts. Mechaniskā siltumteorija māca, ka vielas temperatūra ir molekulu kustības enerģijas izpausme. Ja temperatūra ir — 273° (absolūtā nulle), tad molekulas atrodas mierā, bet katrā augstākā temperatūrā tās atrodas pastāvīgā kustībā. Temperatūrai pieaugot, pieaug arī molekulu kustības enerģija, un katrai vielai ir tāda raksturīga temperatūra, kuņā molekulas var atstāt savu vietu, slīdēt viena gar otru, pārvietoties. Tā ir vielas kušanas temperatūra. Latentais jeb apslēptais kušanas sil-

tums, kas vielai jāpievada, lai tā no cieta agregātveida pārietu šķidrā ar tādu pašu temperatūru, tiek patērēts, lai piešķirtu molekulām vajadzīgo enerģijas daudzumu. Ja šķidrai vielai vēl pievada siltumu, tad molekulu kustības enerģija arvienu pieaug un viršanas temperatūrā sasniedz tādu lielumu, ka var pārspēt šķidrums pievilkšanas spēku un ārējo spiedienu. Šo pretspēku pārvarēšanai iziet latentais jeb apslēptais viršanas siltums, kas vajadzīgs vielas pārejai no šķidra stāvokļa gāzveidīgā. Tā tad vielas cietu, šķidru vai gāzes veidu raksturo kustības enerģijas daudzums, kas piemīt vielas molekulām. Dažādām vielām šie enerģijas daudzumi ir dažādi; tādēļ kušanas un viršanas temperatūra ir vielas raksturīgas īpašības.

Vielas gāzes veids ir visvienkāršākais. Gāzveidīgās vielas molekulas atrodas pastāvīgā kustībā pa taisni, līdz kamēr molekula atdužas pret otru molekulu vai trauka sienu. Molekulu atsitieni pret trauka sienām izpaužas kā gāzveidīgās vielas spiediens. Gāzveidīgā stāvoklī molekulas atrodas tālu viena no otras. Udens pie 100° , pārejot gāzveidīgā stāvoklī zem ārējā atmosfēras spiediena, palielina savu tilpumu gandrīz 1700 reiz. Tādēļ molekulu savstarpējie pievilkšanas spēki gāzveidīgā stāvoklī vairs neietekmē molekulu kustību. Gāzveidīgo vielas stāvokli raksturo daži ļoti vienkārši likumi.

Boila-Mariota un Ge-Lisaka likumi. Absolūtā nulle.

7. §. Lielais angļu zinātnieks Roberts Boils (Boyle) 1660. g., un vēlāk, neatkarīgi no viņa, arī franču abats Edmunds Mariots (Mariotte) atrada gāzveidīgām vielām šādu likumību: kādam dotam gāzes daudzumam tilpuma reizinājums ar ārējo spiedienu ir pastāvīgs lielums, ja nemainās temperatūra. Vēl agrāk, 1802. g., franču ķīmiķis Ge-Lisaks (Gay-Lussac) bija atradis likumību, kas nosaka gāzveidīgo vielu tilpuma atkarību no temperatūras, ja nemainās ārējais spiediens. Ikvienu gāzi, ja tās temperatūra ceļas vai krītas par 1°C , izplešas vai saraujas par $\frac{1}{273}$ daļu no tā tilpuma, kāds tai ir 0° temperatūrā. Ja gāze nevar izplesties, tad, temperatūrai ceļoties vai kritoties par 1°C , saskaņā ar Boila-Mariota likumu, palielinās vai pamazinās tās spiediens par $\frac{1}{273}$ daļu no tā spiediena, kāds gāzei būtu bijis pie 0° . Apzīmējot pie 0° gāzes tilpumu ar V_0 , spiedienu ar P_0 un gāzes izplešanās koeficientu $\alpha = \frac{1}{273}$, kādā citā temperatūrā t dabū šā gāzes daudzuma tilpumu V_t un spiedienu P_t pēc formulām:

$$V_t = V_0(1 + \alpha t), \text{ ja nemainās spiediens, un}$$

$$P_t = P_0(1 + \alpha t), \text{ ja nemainās tilpums.}$$

Ja ir dots gāzes tilpums V_1 , temperatūrā t_1 un spiediens P_1 , un jaunos apstākļos tā paša gāzes daudzuma tilpums ir V_2 , temperatūra t_2 un spie-

diens P_2 , tad sakarību starp šiem lielumiem var atrast šādā kārtā. Pieņemot, ka spiediens nemainās, bet mainās tik temperatūra no t_1 uz t_2 , dabū starptilpumu V_x .

$$V_1 = V_0(1 + \alpha t_1), \text{ no kurienes } V_0 = \frac{V_1}{1 + \alpha t_1}.$$

$$V_x = V_0(1 + \alpha t_2) \text{ jeb } V_x = \frac{V_1(1 + \alpha t_2)}{1 + \alpha t_1}.$$

Ja tagad pastāvīgā temperatūrā t_2 mainītos spiediens no P_1 uz P_2 , tad tilpums V_x pārvērstos par V_2 pēc Boila-Mariota likuma:

$$V_x \cdot P_1 = V_2 P_2, \text{ un } V_2 = \frac{V_x \cdot P_1}{P_2}.$$

Ieliekot V_x vietā tā agrāk atrasto nozīmi, dabū V_2 nozīmi, izteiktu ar V_1 , P_1 , P_2 , t_1 un t_2 :

$$V_2 = V_1 \frac{P_1(1 + \alpha t_2)}{P_2(1 + \alpha t_1)}.$$

Ja $\alpha = 1/273$, tad V_2 dabū šādu izteiksmi:

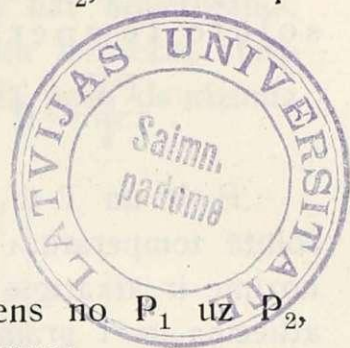
$$V_2 = V_1 \frac{P_1(1 + 1/273 \cdot t_2)}{P_2(1 + 1/273 \cdot t_1)} = V_1 \frac{P_1(273 + t_2)}{P_2(273 + t_1)};$$

$$V_2 P_2 = V_1 P_1 \frac{273 + t_2}{273 + t_1}.$$

Lords Kelvins 1849. g. ieteica temperatūras skaitīšanu sākt nevis no ledus kušanas punkta, bet no kāda cita punkta, kas atrodas 273° zemāk par parasto nulli, nosaucot šo punktu par absolūto nulli, un temperatūru, kas tiek skaitīta no šās nulles, par absolūto temperatūru. Absolūtās nulles punktā vielu molekulām vairs nav nekādas kustības enerģijas, tā tad tā ir viszemākā iespējamā temperatūra. Visas temperatūras, ja tās skaita no absolūtās nulles, iznāk pozitīvas. Otra jaunās skālas priekšrocība ir tā, ka gāzes nolidzinājumu formulas, ja tanīs parastās temperatūras vietā liek absolūto, iznāk ļoti vienkāršas. Ikkatru temperatūru pēc parastās skālas var pārvērst par absolūto, pieskaitot tai 273. Temperatūra t_1 un t_2 pēc absolūtās skālas ir $273 + t_1 = T_1$ un $273 + t_2 = T_2$. Ieliekot gāzes nolidzinājumā parastās temperatūras vietā absolūto, dabū:

$$V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}; \quad V_2 P_2 = V_1 P_1 \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{V_2 P_2}{T_2} = \frac{V_1 P_1}{T_1}.$$

Gāzes tilpums mainās pretēji proporcionāli spiedienam un tieši proporcionāli absolūtai temperatūrai.



Vienam un tam pašam gāzes daudzumam jebkurš apstākļos spiediena un tilpuma reizinājums, dalīts ar absolūto temperatūru, ir pastāvīgs lielums.

$$\frac{PV}{T} = R \text{ (konstanta); } PV = RT.$$

P , V un T te ir gāzes stāvokļam atbilstošie spiediens, tilpums un absolūtā temperatūra, bet R ir t. s. gāzes konstanta, kuŗas skaitliskā nozīme ir atkarīga no vienībām, kādās izteic P , V un T . (36*). Parasti R attiecina uz 1 grammolekulu gāzes (21).

Uzdevumi. 1) Dots 1 litrs gāzes pie $t_1 = 20^\circ$, $P_1 = 749$ mm. Kāds būs šās gāzes tilpums V_2 pie $t_2 = 0$ un $P_2 = 760$ mm?

Te $V_1 = 1000$ cm³; $T_1 = t_1 + 273 = 20 + 273 = 293$; $T_2 = t_2 + 273 = 0 + 273 = 273$.

Ieliekot šos skaitļus nolīdzinājumā $\frac{V_1 P_1}{T_1} = \frac{V_2 P_2}{T_2}$, dabū $V_2 = 1000 \frac{749 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 918,25$ cm³.

2) Novērots kādas gāzes tilpums $V_1 = 123,4$ cm³ pie $t_1 = 25^\circ$, un $P_1 = 749$ mm. Jaunos apstākļos pie $P_2 = 751$ mm, $V_2 = 132,3$ cm³. Kāda bija t_2 ?

Atbilde: $47,3^\circ$.

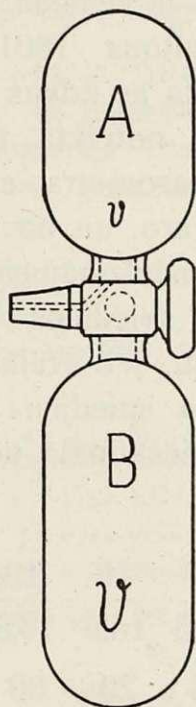
Daltona likums.

8. §. Ja kādā slēgtā telpā kopā atrodas vairākas gāzveidīgas vietas, tad maisījuma ārējais spiediens ir līdzīgs atsevišķo daļu spiedienu (parciālo spiedienu) summai. Par daļas jeb parciālo spiedienu te sauc to spiedienu, kāds būtu katrai atsevišķai sastāvdaļai uz ārieni, ja tā viena pati ieņemtu visu to telpu, kādu ieņem maisījums. Citiem vārdiem šo likumu vēl izteic tā: kāda gāze izplatās telpā, kuŗu jau ieņem kāda cita gāze tā, it kā tā būtu tukša telpa. Protams, šī izplatīšanās nenotiek ar tādu ātrumu, kā tukšā telpā; bet daudzuma ziņā tā ir tāda, it kā telpa, kuŗu jau aizņem kāda cita gāze, būtu tukša. Maisījuma sastāvdaļām vajaga būt tādām, kas viena ar otru neiedarbojas ķīmiski.

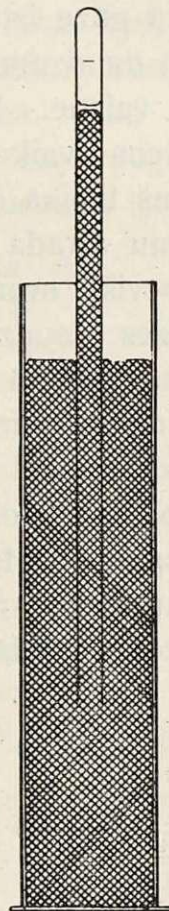
Eksperimentāli šo likumu var pārbaudīt ar 1. zīm. parādīto aparātu. Divi trauki savienoti savā starpā un ar ārieni ar trīsvalu aizgriezni. Izsūcot gaisu, piepilda augšējo trauku, kuŗa tilpums lai ir v cm³, ar gāzi A, un apakšējo trauku, kam tilpums V cm³, ar gāzi B. Gāzes spiediens abos traukos ir vienāds = P . Nostāda aizgriezni tā, lai abi trauki būtu savienoti savā starpā, bet noslēgti no ārienes. Pēc ilgāka laika atrod, ka abos traukos atrodas vienāds abu gāzu maisījums.

*) Skaitļi iekavās apzīmē paragrafu, kur par šo jautājumu var atrast tuvākas ziņas.

Tā kā abos traukos ir vienāds spiediens, tad pēc trauku savienošanas savā starpā spēja gāzes pārplūšana no viena trauka otrā nav novērojama. Bet gāzes A molekulas savā nerimstošā kustībā pamazām iespiežas starp gāzes B molekulām traukā B, un gāzes B molekulas tādā pašā daudzumā



1. zīm.



2. zīm.

(jo spiediens abās pusēs paliek nemainīgs) iespiežas starp gāzes A molekulām traukā B. Tāda abpusēja difūzija norit tik ilgi, līdz kamēr abos traukos rodas vienāds maisījuma sastāvs. Tad gāze A vienmērīgi piepilda abus traukus, un, aizņemot tilpumu $v+V$, atrodas zem parciālā spiediena:

$$p_A = P \frac{v}{v+V}$$

Tāpat gāze B vienmērīgi aizņem to pašu tilpumu $V+v$ un atrodas zem parciālā spiediena:

$$p_B = P \frac{V}{V+v}$$



Kopējais maisījuma spiediens ir abu parciālo spiedienu kopsomma un ir līdzīgs ārējam spiedienam P.

$$p_A + p_B = P \frac{v}{v + V} + P \frac{V}{V + v} = P \frac{v + V}{V + v} = P.$$

Tāpat kā gāze izturas arī ūdens un citu šķidrumu tvaiks. Tas izplatās telpā vienādā daudzumā, neatkarīgi no tā, vai tai telpā jau atrodas kāda gāzveidīga viela vai ne. Vienā litrā ar gaisu pildītas telpas, ja tā ir piesātināta ar ūdens tvaiku, atrodas tikpat daudz ūdens, kā vienā litrā telpas, kur bez ūdens tvaika citas gāzes nav, ja temperatūra ir vienāda.

Šo likumu atrada angļu fiziķis un ķīmiķis J. Daltons 1801. g. Ķīmiķiem tas ir sevišķi svarīgs tos gadījumos, kad jānosaka ar ūdens tvaiku piesātinātas gāzes daudzums. Ūdens tvaika spiedienu noteiktā temperatūrā piesātināšanas punktā viegli var izmērīt, ielaižot barometra caurulē virs dzīvsudraba dažus pilienus ūdens (2. zīm.). Ūdens izgaro, un no tvaika spiediena dzīvsudrabs slīd uz leju. Pēc kāda laika, kad ir izlīdzinājusies temperatūras starpība, var nolasīt tvaika spiedienu. Tvaika spiediens + dzīvsudraba staba spiediens tad ir vienāds ar ārējo spiedienu, jeb tvaika spiediens ir vienāds ar ārējo spiedienu bez dzīvsudraba staba spiediena. Sekojošā tabulā ir sakopoti dažādām temperatūrām atbilstoši piesātināta ūdens tvaika spiedieni.

t°	=	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
mm	=	9,2	9,8	10,5	11,2	12,0	12,8	13,6	14,5	15,5	16,5	17,5
t°	=	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
mm	=	18,7	19,8	21,0	22,4	23,8	25,2	26,7	28,4	30,0	31,8	

Ja kāda gāze atrodas ilgāku laiku sakarā ar ūdeni, tad ūdens tvaiks to piesātina. Zinot temperatūru, no tabulas atrod ūdens tvaika spiedienu; atņemot ūdens tvaika spiedienu no ārējā (barometriskā) spiediena, atrod gāzes parciālo spiedienu. No gāzes tilpuma un temperatūras tad aplēs gāzes svaru. Lai aplēsums būtu pareizs, izdarītie skaitļu nolasījumi dažreiz ir jākorģē.

Korektūras.

9. §. Barometra korektūra. Pareizu spiedienu barometrs rāda tikai 0° temperatūrā. Ar temperatūras celšanos dzīvsudrabs izplešas un kļūst vieglāks, bet staba augstums pie tā paša spiediena iznāk lielāks. Izplešas arī stikls. Tādēļ katrā citā temperatūrā nolasītais spiediens jākorģē. Barometriem ar iedaļām uz stikla korektūras ņemamas no sekojošās tabulas, atvelkot tās no nolasītā spiediena.

t°	10 ⁰	11 ⁰	12 ⁰	13 ⁰	14 ⁰	15 ⁰	16 ⁰	17 ⁰	18 ⁰	19 ⁰	20 ⁰
mm	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,2	2,4	2,5	2,6
t°	21 ⁰	22 ⁰	23 ⁰	24 ⁰	25 ⁰	26 ⁰	27 ⁰	28 ⁰	29 ⁰	30 ⁰	
mm	2,8	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,5	3,7	3,8	3,9	

Līmeņu starpības korektūra vajadzīga tikai tad, kad stobru, kuŗā sakrāta gāze, nav iespējams iegremdēt tik dziļi ūdens traukā, kā ūdens līmenis iekšpusē un ārpusē būtu vienādā augstumā. Tad ūdens staba spiediens jāizteic ar līdzīga svāra dzīvsudraba stabu, kuŗa augstumu atrod, dalot ūdens staba augstumu milimetros ar 13,6 (dzīvsudraba īpatnējo svāru).

Uzdevumi. Atrast eudiometrā virs ūdens sakrātā slāpekļa svāru, ja nolasītais barometra spiediens pie $t^{\circ} = 22^{\circ}$ ir 753,7 mm, slāpekļa tilpums 46,3 cm³ un ūdens līmenis eudiometrā augstāks nekā ārējā traukā par 36 mm, un 1 cm³ N₂ sver 1,250 mg.

Barometra korektūra pie 22 ⁰	2,9 mm
Piesātināta ūdens tvaika spiediens pie 22 ⁰	19,8 mm
Līmeņu starpība: 36:13,6 =	2,6 mm
Visas korektūras kopā	25,3 mm

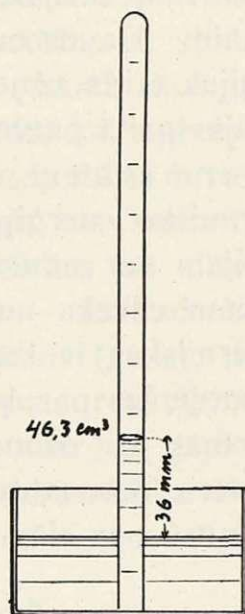
Šī korektūru summa atvelkama no nolasītā spiediena: 753,7 — 25,3 = 728,4 mm. Tāds ir parciālais slāpekļa spiediens. Nolasītais N₂ tilpums jāpieved normāliem apstākļiem (0⁰ un 760 mm). To var izdarīt pēc Boila-Mariota un Ge-Lisaka likumiem:

$$V_1 = 46,3 \text{ cm}^3 \quad P_1 = 728,4 \text{ mm}; \quad T_1 = 273 + 22^{\circ} = 295^{\circ};$$

$$V_2 = ? \quad P_2 = 760 \quad T_2 = 273 + 0^{\circ} = 273^{\circ}.$$

$$V_2 = V_1 \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} = 46,3 \frac{728,4 \cdot 273}{760 \cdot 295} \text{ cm}^3.$$

$$\text{Slāpekļa svārs } S = 1,250 \cdot 46,3 \frac{728,4 \cdot 273}{760 \cdot 295} = 51,3 \text{ mg}.$$



3. zīm.

Avogadro likums (hipoteze).

10. §. Itālietis Amadeo Avogadro 1811. g. izteica apgalvojumu, ka visām gāzēm vienādos apstākļos (temperatūra un spiediens) vienādos tilpumos ir vienāds molekulu skaits. Šo hipotezi ar mēģinājumiem nav iespējams ne pierādīt, ne apgāzt. Bet tai ir netieši pierādījumi un tās lietošana ķīmijā ir bijusi tik auglīga un secinājumiem bagāta, ka tagad to pieņem par likumu, uz kuŗa balstās daudzi ķīmijas pamatjēdzieni un skaitļi. Tomēr šo hipotezi var piemērot gāzveidīgām vielām tikai tad, kad tās seko Boila-Mariota un Ge-Lisaka likumiem. Zemās temperatūras un zem lieliem spiedieniem, kad neder citi gāzveidīgā stāvokļa likumi, neder arī šī Avogadro hipoteze.

III. Ķīmiskās parādības

11. §. Eksotermiskas un endotermiskas reakcijas. Ja divas vielas viena ar otru ķīmiski iedarbojas, reaģē, tad mainās abu šo vielu raksturīgās īpašības. Sākumā ņemtās vielas ķīmiski pārmainās, it kā pazūd, to vietā rodas viena vai vairākas citas vielas ar citādām raksturīgām īpašībām. Šādu parādību sauc par ķīmisku reakciju. Reizē ar vielu īpašībām vienmēr mainās arī reaģējošās vielās saistītais ķīmiskās enerģijas daudzums. Lielais vairums reakciju norit tā, ka ķīmiskā enerģija, kas atrodas sākumā ņemtajās vielās, tikai daļai pāriet reakcijā iegūtajās vielās, bet otra ķīmiskās enerģijas daļa siltuma veidā izklīst. Tad reaģējošās vielas sakarst. Šādas reakcijas, kas norit ar siltuma atdalīšanos, sauc par eksotermiskām. Daudz mazāk ir tādu reakciju, kas norit ar siltuma vai cita kāda enerģijas veida uzņemšanu. Tad no ārienes pievadītā enerģija reakcijas gaitā pārvēršas par ķīmisko enerģiju. Tādas reakcijas sauc par endotermiskām. Reakcijas produktos iegūtās vielas tad ir bagātākas ar ķīmisko enerģiju nekā sākumā ņemtās. Kā piemērus eksotermiskām reakcijām var minēt: dažādu vielu degšanu gaisa skābeklī, barības vielu degšanu cilvēka un kustoņu organismos, metālu oksidēšanos u. d. c. Endotermiskas ir reakcijas: augšanas process augu valstī, kur saules enerģija pārvēršas par ķīmisko enerģiju; skābekļa pārvēršanās no gaismas un elektrības par ozonu; dzīvsudraba oksīda sadalīšanās karstumā par skābekli un brīvu dzīvsudrabu; slāpekļa savienošanās ar skābekli voltas loka temperatūrā par slāpekļa oksīdu u. c.

Mechanisks maisījums un ķīmisks savienojums.

12. §. Samaisa 7 svara daļas dzelzs pulvera (vīles skaidu) ar 4 svara daļām smalki saberzta sēra. Šādā mehāniskā maisījumā abas vielas atrodas gan kopā, bet katra no tām ir paturējusi savas raksturīgās īpašības. Viena no raksturīgākām dzelzs īpašībām ir tā, ka to pievelk magnēts. Tuvinot magnētu maisījumam un pielipušās daļiņas atkal nokratot, pamazām var atšķirt dzelzi no sēra. Sēra raksturīga īpašība ir tā, ka tas šķīst sērogleklī. Ja maisījumu ieber sērogleklī, izšķīst tikai sērs; dzelzi, kas paliek pāri, filtrējot var atdalīt. Vaļējā traukā sērogleklis ātri izgaro, paliek pāri sēra kristalli. Tā ar vienkāršiem mehāniskiem līdzekļiem mehānisku maisījumu var sadalīt, atšķirt vienu maisījuma sastāvdaļu no otras un tās atkal iegūt ķīmiski nepārveidotas. Lai cik smalks būtu tāds maisījums, mikroskopā var saskatīt atsevišķas sēra un dzelzs daļiņas. Tādā maisījumā dzelzs un sērs ķīmiski nav savienoti.

Ja šādu maisījumu iebēž stobriņā un mazliet pakarsē, tad starp dzelzi un sēru sākas ķīmiska reakcija: maisījums bez tālākas karsēšanas sāk kvēlot (eksotermiska reakcija) un atdala daudz siltuma. Reakcijas produkts pēc atdzišanas ir melna masa, ko sauc par dzelzs sulfīdu jeb sērdzelzi. Sērdzelzij vairs nav to raksturīgo īpašību, kādas piemīt dzelij un sēram: magnēts to nepievelk, un tā nešķīst arī sērogleklī. Mikroskopā arī nevar saskatīt atsevišķas sēra un dzelzs daļiņas. Sērdzelzij ir citas raksturīgas īpašības: tā ir melnā krāsā, un ja to aplej ar atšķaidītu skābi, tā viegli izšķīst un atdala gāzi, kas ož pēc sapuvušām olām. Šo gāzi sauc par sērūdeņradi. Sērdzelzī sērs un dzelzs ir ķīmiski savienoti; tos nevar atdalīt vienu no otra ar mehāniskiem līdzekļiem, bet var gan atdalīt ķīmiskiem līdzekļiem.

Kādā citā stobriņā stipri karsē dzīvsudraba oksīdu. Sarkanais pulveris kļūst tumšāks un it kā pazūd. Stobriņa augšgalā, kur aukstāks, uz stikla rodas pelēks uzsodrējums. Ja pa karsēšanas laiku stobriņā iebāž skaliņu, kam galā ir kvēlojoša oglīte, tad skaliņš uzliesmo. Tas rāda, ka stobriņā ir sakrājies skābeklis. Pelēkais uzsodrējums stobriņa augšgalā ir brīvs, metāllisks dzīvsudrabs mazu lodīšu veidā, ko viegli var saskatīt. Abas iegūtās vielas — skābeklis un dzīvsudrabs — ir radušās no dzīvsudraba oksīda ķīmiskas sadalīšanās. Sākumā ņemtā viela — dzīvsudraba oksīds — savās raksturīgās īpašībās nav līdzīga ne skābeklim (gāze), ne dzīvsudrabam (šķidr metāls). Dzīvsudraba oksīda sadalīšanās reakcija ir endotermiska. Lai atdalītu skābekli no dzīvsudraba, enerģija jāpievada no ārienes; tādēļ reakcija notiek tikai tik ilgi, kamēr dzīvsudraba oksīdu karsē.

Analīze un sinteze. Saliktas vielas un elementi.

13. §. Stipri karsējot, dzīvsudraba oksīdu var sadalīt: rodas skābeklis un brīvs dzīvsudrabs. Skābekli un dzīvsudrabu ne ar kādiem līdzekļiem tālāk sadalīt vairs neizdodas. Tādēļ saka, ka dzīvsudraba oksīds sastāv no skābekļa un dzīvsudraba. Ja karsē cukuru slēgtā telpā, tas sadalās: rodas ogle, ūdens un gāzes. Ūdeni var tālāk sadalīt ar elektrību, dabū skābekli un ūdeņradi. Arī gāzes var tālāk sadalīt. Galu galā cukura sadalīšanās rezultātā dabū trīs vielas: oglekli, skābekli un ūdeņradi. Tās ir cukura sastāvdaļas, kuņas tālāk sadalīt vairs nav iespējams. Šādu ķīmisku vielu sadalīšanas procesu sauc par analīzi. Vielas, kuņas ir iespējams sadalīt, sauc par saliktām vielām. Dzīvsudraba oksīds, cākurs, ūdens ir saliktas vielas. Tās, kuņas vairs nav iespējams sadalīt, sauc par pamatvielām jeb elementiem. Ogleklis, skābeklis, ūdeņradis, dzīvsudrabs ir elementi.

No elementiem, liekot tiem savienoties, var iegūt saliktas vielas. Ja dzīvsudrabu mēreni karsē skābekļa atmosfērā, tas savienojas ar skābekli,

rodas dzīvsudraba oksīds. Udeņradis paaugstinātā temperatūrā savienojas ar skābekli, rodas ūdens, šādu procesu, kad no elementiem vai vispār vienkāršākām vielām rodas komplicētākas, sauc par uzbūvi jeb sintezi. Sērdzelzs iegūšana no dzelzs un sēra arī ir sinteze. Sintēze ir analīzei pretējs process.

Šos klasiskos analīzes un sintēzes jēdzienus tagad saprot dažā ziņā citādi. Par analīzi tagad sauc katru tādu ķīmisku darbību, kuŗas nolūks ir no nepazīstamas vielas iegūt pazīstamu; dažreiz tas vieglāk panākams ar sintezi. Tāpat par sintezi tagad sauc tādu darbību, kuŗas nolūks ir iegūt kādu vajadzīgu vielu, un bieži vien to iegūst, noārdot kādu komplicētāku vielu.

Viss vairums dabā sastopamo un laboratorijā iegūto vielu ir saliktas vielas. Elementu ir tikai ap 90. Lielākā daļa no tiem sastopama dabā tikai savienojumos ar citiem elementiem, visvairāk ar skābekli un sēru.

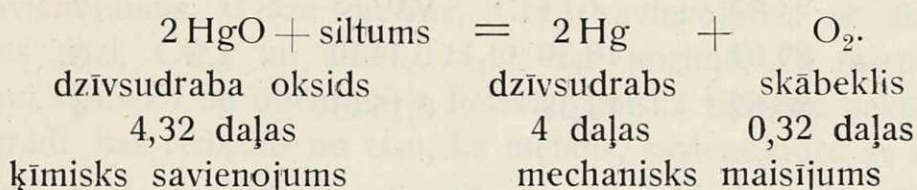
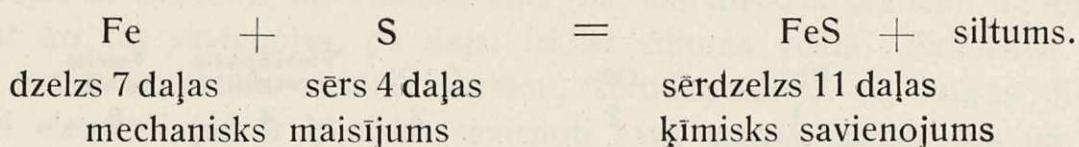
14. §. Allotropija. Arī pamatvielas var ķīmiski pārveidoties, nemaz nesavienojoties ar citiem elementiem. Skābeklis, elektrisko lādiņu vai ultravioletas gaismas ietekmēts, pārvēršas par ozonu. Ozons atšķiras no parastā skābekļa ar smaku, īpatnējo svaru, lielāku ķīmiskās enerģijas daudzumu un citām raksturīgām īpašībām. Un tomēr tas ir tas pats elements skābeklis, jo vielas svārs, ozonam pārvēršoties par skābekli un otrādi, nemainās. Ogleklis pazīstams kā dimants, grafīts un parastā ogle. Šiem trim oglekļa veidojumiem ir dažāds īpatnējs svārs, dažāds ķīmiskās enerģijas daudzums un dažādas ķīmiskās īpašības; tās ir trīs dažādas vielas, bet visu triju pamatā ir viens un tas pats elements ogleklis. Savienojoties ar skābekli visas trīs vielas, ja tās ir ņemtas vienādā svārā, dod vienādu daudzumu ogļskābes gāzes. Arī pie citiem elementiem ir sastopami šādi veidojumi, kas atšķiras viens no otra ar dažādām īpašībām. Šo parādību, ka viens un tas pats elements var izveidoties par ķīmiski dažādām vielām, sauc par allotropiju.

Allotropiskos veidojumos vienam un tam pašam elementam ir dažādas molekulas, jo molekula ir vielas raksturīgo īpašību nesēja. Tādēļ jāpieņem, ka elementu molekulas nav elementu vismazākās daļiņas un ka tās sastāv no vēl mazākām. Elementu vismazākās daļiņas šāuc par atomiem (nedalāmie, sk. 15). Molekulas sastāv no atomiem. Atomiem dažādi sa grupējoties, rodas allotropiskie veidi.

Sakarā ar to elementiem dod šādu definējumu: par elementiem sauc tādas vielas, kas visās ķīmiskās reakcijās dod vai nu lielāku svaru, vai arī tādu pašu svaru, kāds sākumā ņemts. Lielāku svaru elementi dod tad, ja reakcijā tiem pievienojas kāda cita viela; to pašu svaru, ja notiek allotropiska pārveidošanās.

Ķīmiski simboli un nolīdzinājumi.

15. §. Ķīmiskas reakcijas var izteikt ar pieņemtām zīmēm jeb simboliem. Elementus jeb vienkāršās vielas apzīmē ar vienu vai diviem burtiem, kas ņemti no elementu latīņu vai grieķu nosaukumiem. Ja starp simboliem stāv saskaitīšanas zīme „plus“ (+), tad tāda izteiksme apzīmē mechanisku maisījumu, bet ja simboli stāv viens otram tieši blakus, tad — ķīmisku savienojumu. Ar simboliem ķīmiskos nolīdzinājumos var izteikt nupat apcerētās reakcijas, apzīmējot sēru ar S (Sulfur), dzelzi ar Fe (Ferrum), dzīvsudrabu ar Hg (Hidrargyrum) un skābekli ar O (Oxygenium):



Līdzības zīme starp nolīdzinājuma kreiso un labo pusi izteic, ka sākumā ņemto vielu svars ir vienāds ar reakcijā iegūto vielu svaru un ka elementu atomu skaits nolīdzinājuma abās pusēs ir vienāds. Līdzības zīmes vietā bieži lieto šautru ar nozīmi: rodas.

Atomi. Simboli Fe, S, Hg un O apzīmē elementu atomus, vismazākās elementu daļiņas, kas kā nedalāmas svara vienības visas ķīmiskās reakcijās pāriet no vienas vielas otrā. Tādēļ visos nolīdzinājumos katra elementa atomu skaits kreisajā un labajā pusē ir vienāds. Šie simboli apzīmē vienu atomu. Savienodamies pa divi un vairāk kopā, atomi veido molekulas, piem., FeS ir sērdzelzs molekula, HgO un O₂ dzīvsudraba oksida un skābekļa molekulas. Brīvi, molekulās nesaistīti atomi sastopami ļoti reti. Metālu molekulas gāzes veidā sastāv no viena atoma, tādēļ nolīdzinājumos metālus raksta kā atomus, piem., 2Hg. Turpretī nemetālisko elementu molekulas sastāv no divi un vairāk atomiem, piem., O₂, N₂ u. c. (19). Ja molekulā ir vairāk vienādu atomu, tad to skaitu apzīmē ar indeku aiz elementa simbola apakšā. Simbols O₂ nozīmē, ka skābekļa molekula sastāv no divi kopā savienotiem atomiem.

Tā kā molekulas un atomi ir bezgalīgi mazas vienības, tad daudzuma apzīmēšanai praktiskām vajadzībām ir izveidoti jēdzieni „grammolekula“ un „gramatoms“ (21). Ķīmiskos nolīdzinājumos atoma simbols un molekulas simbols apzīmē arī noteiktu gramu skaitu no simbolizētās vielas.

Veselo skaitļu likums.

16. §. Ja kāds elements A rada ar otru elementu B vairākus ķīmiskus savienojumus, tad B elementa daudzumi, kas savienojas ar vienu un to pašu A elementa daudzumu, attiecas savā starpā kā mazi veseli skaitļi. Šo likumu formulēja Daltons 1808. g.; to sauc arī par reizināto proporciju likumu. Tā nolūks ir pierādīt, ka elementi sastāv no atomiem. Šo likumu var arī izmantot, lai noteiktu, vai divi elementi tiešām dod vairākus ķīmiskus savienojumus, jeb vai tikai maisījumus un sakausējumus.

Svins ar skābekli rada vairākus savienojumus. Analizējot atrasts, ka tie satur:

	Pb ^o / _o	O ^o / _o	O : Pb	Vienkāršotie skaitļi	Veseli skaitļi
	1	2	3	4	5
I	92,83	7,17	0,0773	1	2
II	89,61	10,39	0,1159	1,5	3
III	86,62	13,38	0,1545	2	4

Dalot otrās ailes skaitļus ar pirmās ailes skaitļiem, atrod, cik svara daļu skābekļa savienojas ar 1 svara daļu svina. Atrastie skaitļi ir ierakstīti trešajā ailē. Lai atrastu vienkāršākus skaitļus, kas savā starpā attiecas tāpat kā iegūtie daļu skaitļi, dala trešās ailes skaitļus ar vismazāko no tiem — 0,0773, un dabū ceturtās ailes skaitļus, kas gan nav vēl veseli skaitļi. Reizinot pēdējos ar 2, dabū veselos skaitļus 2, 3, 4.

Šo skaitļu nozīme ir tāda. Ja svins un skābeklis sastāv no atomiem, elementu vismazākām nedalāmām vienībām, tad sagaidāms, ka vienam vai diviem Pb atomiem pievienosies veseli O atomi mazā skaitā. Ja ir vairāki savienojumi, tad arī pievienoto O atomu skaits būs dažāds. Tā kā visi O atomi ir vienādi, tad dažādos savienojumos vienam un tam pašam svina daudzumam pievienoto skābekļa atomu svars attieksies savā starpā kā šo atomu skaitļi, t. i. kā veseli skaitļi. Šai piemērā ņemtie svina oksīdi ir PbO, Pb₂O₃ un PbO₂, kur ar 1 atomu svina ir savienoti 1, 1½ un 2 atomi skābekļa, jeb ar 2 atomiem svina 2, 3 un 4 atomi skābekļa.

Ja divi elementi veido daudz savienojumu (piem., N ar O), tad visai savienojumu rindai atrastie veseli skaitļi var arī neiznākt mazi, bet ja šai rindā ņem jebkurus divus savienojumus, tad tie dod mazus veselus skaitļus, un tas jau pierāda, ka savienojumi, kas rodas no diviem elementiem, veido molekulas ar mazu atomu skaitu. Oglekļa un ūdeņraža savienojumi, kuņu skaits sniedzas tūkstošos, protams, nevar dot mazus, bet gan tikai veselus skaitļus.

IV. Ķīmiskās vienības

Ķīmiskā tieksme.

17. §. Ja divi elementi var ķīmiski savienoties un radīt jaunu vielu, tad saka, ka starp tiem ir ķīmiska tieksme jeb afinitāte. Ķīmiskās tieksmes cēlonis ir ķīmiskā enerģija, kas elementiem piemīt un kas pa daļai izklīst, ja elementi iedodas ķīmiskā savienojumā. Skābeklim ir liela tieksme savienoties ar citiem elementiem un to savienojumiem, kā to var novērot degšanas un oksidēšanās procesos. Ogleklis, sērs, fosfors, ūdeņradis u. c. savienojas ar skābekli, un ķīmiskā enerģija, kas atrodas skābeklī un elementos, ar ko tas savienojas, pa daļai izklīst siltuma veidā. Skābeklis savienojas arī ar saliktām vielām: metānu, sērūdeņradi u. c., kuŗās divi vai vairāki elementi jau ir ķīmiski savienoti savā starpā, sadala tos un veido citus savienojumus. Gāze metāns, CH_4 , savienojoties ar skābekli, veido ogļskābes gāzi, CO_2 , un ūdeni, H_2O ; tas nozīmē, ka starp skābekli un oglekli un skābekli un ūdeņradi ir lielāka ķīmiskā tieksme nekā starp oglekli un ūdeņradi, kas redzams no tam, ka metāns, savienojoties ar skābekli, rada siltumu.

Elementu ķīmiskai tieksmei ir individuāls un selektīvs (izvēles) raksturs. Skābeklis viegli savienojas ar ūdeņradi un arī ar magneziju, bet magnezijs nesavienojas ar ūdeņradi, lai gan abiem šiem elementiem brīvā veidā ir daudz ķīmiskās enerģijas. Ķīmiskā tieksme ir liela starp elementiem ar pretēju ķīmisko dabu: pozitīvie elementi (53) Na, K, Mg, Ca, Al u. c. viegli savienojas ar negatīvajiem elementiem (54) F, O, Cl, Br, J, N u. c.

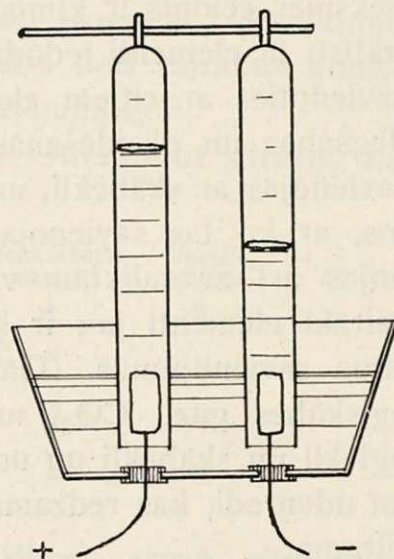
Tādi elementi, kam brīvā veidā piemīt daudz ķīmiskās enerģijas un kam ir liela tieksme savienoties ar citiem elementiem, dabā brīvā veidā nav sastopami, bet tikai savienojumā ar citiem elementiem. Izņēmums ir skābeklis, un tam par cēloni ir divi apstākļi: 1) dabā skābekļa ir tikpat daudz, cik visu pārējo elementu kopā, un visi citi elementi, kam ir tieksme savienoties ar skābekli, ar to jau ir savienojušies, ja vien tie ir bijuši ar skābekli sakarā; 2) Skābekli pastāvīgi atbrīvo no ogļskābes gāzes augi savā augšanas procesā. Enerģiju šai endotermiskai reakcijai piegādā saule gaismas un siltuma veidā. Tādēļ skābekļa daudzums gaisā ir pastāvīgs: cik skābekļa patērē dažādi oksidēšanās procesi, tik tā atbrīvo augu valsts savā augšanas procesā.

Ūdens analīze.

18. §. Saliktā vielā elementu atomi turas kopā ar ķīmiskās tieksmes jeb afinitātes spēku. Lai atbrīvotu ūdenī saistīto skābekli un ūdeņradi,

jāpievada enerģija no ārienes (endotermiska reakcija). Visizdevīgākais enerģijas veids šinī gadījumā ir elektrības līdzstrāva.

Bļodiņā, kuņā atrodas ar sērskābi paskābināts ūdens, ir ievietoti divi ar ūdeni pildīti apgāzti stobriņi ar iedaļām (eudiometri). Caur bļodiņas dibenu ir izlaisti izolēti elektrodi, kas nobeidzas stobriņos ar platīna skārdiņiem. Elektrodus pievieno akumulatoram vai līdzstrāvas apgaismošanas tīklam. Pēdējā gadījumā jāieslēdz ķēdē pretestība, piem. 15 vatu lampiņa, jo ūdens sadalīšanai ir vajadzīgs pavisam mazs spriegums, ap 2 volti. Kad ieslēdz strāvu, stobriņos pie elektrodiem šāk atdalīties gāzes burbulīši. Pēc kāda laika pārtrauc strāvu, izlaiž gāzes no stobriņiem un mēģinājumu atkārto. Pareizus skaitļus var iegūt tikai tad, ja ūdens un elektrodi ir piesātināti ar gāzēm. Kad tas ir noticis, ļauj stobriņos sakrāties lielākam gāzes daudzumam, pārtrauc strāvu un nolasa, cik kuņā stobriņā gāzes ir sakrājies.



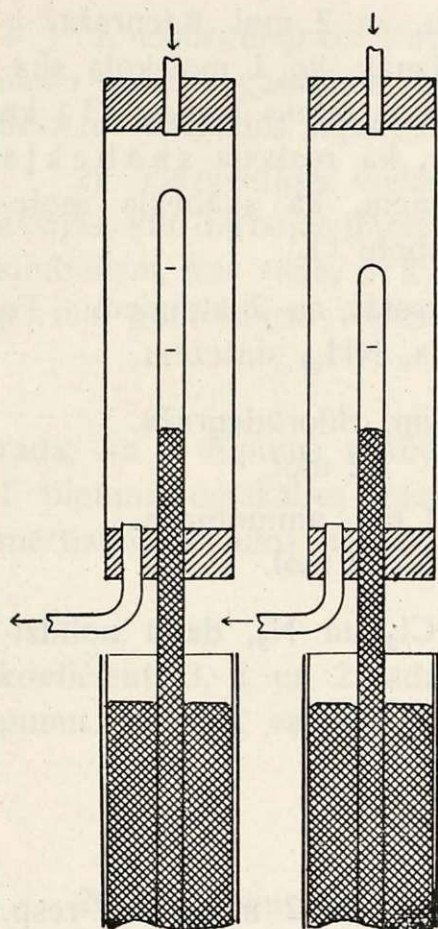
4. zīm.

Pie negatīvā pola atdalās ūdeņradis, pie pozitīvā skābeklis. Ja stobriņus nostāda tā (citā traukā), kā ūdens līmenis stobriņa iekšpusē un ārpusē ir vienādā augstumā, un tad nolasa tilpumus, tad rūpīgi izdarītā mēģinājumā iznāk, ka ūdeņraža tilpums ir taisni divreiz lielāks nekā skābekļa tilpums. Ņemot vērā Avogadro hipotēzi, ka vienādos ārējos apstākļos visām gāzēm vienādos tilpumos ir vienāds molekulu skaits, jāsecina: ūdeni sadalot elektrības strāva reizē ar katru skābekļa molekulu atbrīvo 2 molekulas ūdeņraža.

Elektriskā enerģija, kas jāpatērē ūdens sadalīšanai, pārvēršas par ķīmisko enerģiju. Šī ķīmiskā enerģija atrodas atbrīvotajā skābeklī un ūdeņradī. Tādā kārtā endotermiskā reakcijā, pievadot enerģiju no ārienes, no mazvērtīgas vielas — ūdens — var iegūt ar ķīmisko enerģiju bagātus produktus, skābekli un ūdeņradi.

Ūdens sintēze.

Ūdeņradi un skābekli iegūst elektrolizējot ūdeni, pie kam abas gāzes salaiž kopā, izžāvē un ievada stikla caurulē virs dzīvsudraba. No iepriekšējā mēģinājuma ir zināms, ka šo gāzu mehāniskā maisījumā ūdeņraža pēc tilpuma ir divreiz vairāk nekā skābekļa. Sintēzi izdara 100° temperatūrā



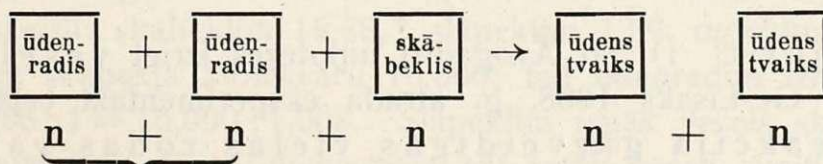
5. zīm. pirms un pēc savienošanās

ar nolūku, lai reakcijas produkts — ūdens tvaiks — būtu gāzes veidā, jo tad varētu lietot Avogadro hipotēzi reakcijas izpratnē. Ūdeņradis ar skābekli 100° temperatūrā vēl nesavienojas. Maisījumu aizdedzina ar elektrisku dzirksteli, kurai liek pārlekt starp diviem caurules augšgalā iekausētiem platīna stiepuļes galiem (zīm. nav parādīti). Pastāvīgu temperatūru 100° dabū, laižot tvaiku no verdoša ūdens trauka, kas ar šļūteni ir pievienots stobra apvalkam.

Elektriskā dzirkstele aizdedzina maisījumu, notiek mazs sprādziens. No reakcijas siltuma sakarsušais ūdens tvaiks izplešas, un dzīvsudraba stabs slīd uz leju. Bet drīz vien tas sāk atkal celties uz augšu, jo reakcijas siltums pamazām izklist un temperatūra nostabilizējas pie 100°. Iegremdējot cauruli dziļāk traukā (5. zīm.) nostāda dzīvsudraba stabu tādā pašā augstumā, kādā tas bija pirms reakcijas, un nolasa ūdens tvaika tilpumu. Tas ir par $\frac{1}{3}$ mazāks nekā tas bija skābekļa un ūdeņraža maisījumam. No 2 tilpumiem ūdeņraža un 1 tilpuma skābekļa rodas tikai 2 tilpumi ūdens tvaika.

Elementāro gāzu molekulas sastāv no divi atomiem.

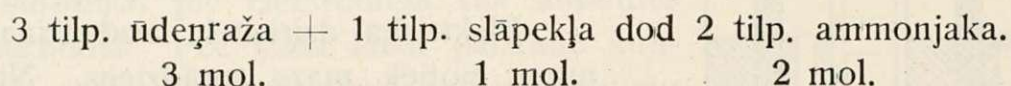
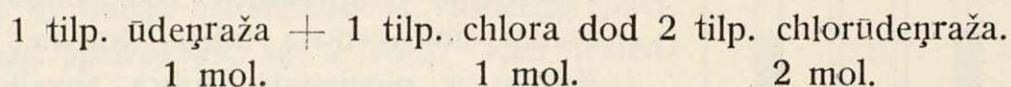
19. §. Ūdeni sadalot ar elektrisko strāvu, dabū 2 tilpumus ūdeņraža un 1 tilpumu skābekļa. Sintezējot ūdeni, no 2 tilpumiem ūdeņraža un 1 tilpuma skābekļa dabū 2 tilpumus ūdens tvaika. Tā kā tilpumi mērīti vienādos ārejos apstākļos, tad pēc Avogadro hipotēzes vienādos tilpumos atrodas vienāds molekulu skaits. Pieņemot, ka vienā tilpumā ir n molekulas, var rakstīt:



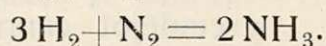
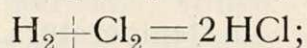
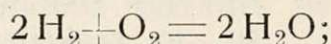
2 n mol. ūdeņraža + n mol. skābekļa \rightarrow 2 n mol. ūdens tvaika.

Izdalot nolīdzinājuma abas puses ar n , dabū, ka 2 mol. ūdeņraža + + 1 mol. skābekļa rada 2 mol. ūdens tvaika. Iznāk, ka 1 molekula skābekļa, savienodamās ar 2 mol. ūdeņraža, rada 2 mol. ūdens tvaika. Tā kā skābeklis ir katrā ūdens tvaika molekulā, iznāk, ka reakcijā skābekļa molekula dalās divi daļās. Tādēļ jāpieņem, ka skābekļa molekula sastāv no 2 atomiem un apzīmējama ar simbolu O_2 .

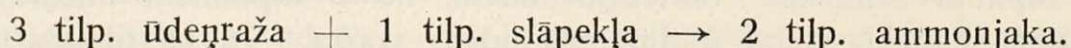
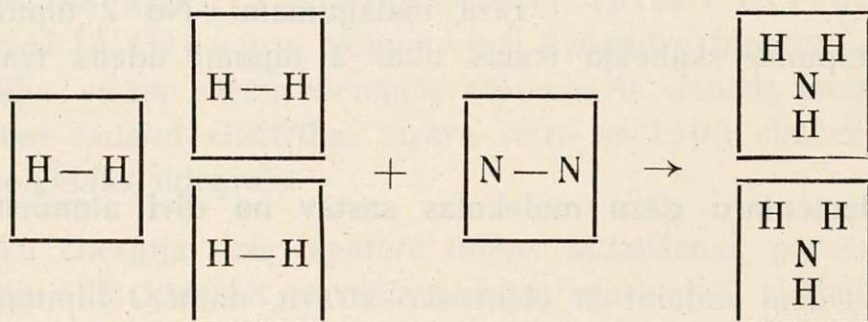
Arī ūdeņraža, hlora un slāpekļa molekulas sastāv no 2 atomiem. To var pierādīt ar chlorūdeņraža, HCl , un ammonjaka, NH_3 , sintezēm.



Apzīmējot elementu molekulas ar H_2 , O_2 , Cl_2 un N_2 , dabū nolīdzinājumus:



Visos šos gadījumos nolīdzinājuma labajā pusē ir 2 molekulas resp. 2 tilpumi. Grafiski, piem., ammonjaka sintezē, var attēlot molekulu šķelšanos un atomu pārvietošanos šādā kārtā:

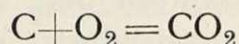


Tāpat no 2 atomiem sastāv arī broma un joda molekulas gāzveidīgā stāvoklī. Daži nemetalli, kas parastā temperatūrā ir cieti, gāzveidīgā stāvoklī veido molekulas no vairākiem atomiem: sērs no 8, fosfors un arsēns no 4. Tam pretī cēlgāzēm, kam pavisām maz ķīmiskās enerģijas, molekulas sastāv no viena atoma.

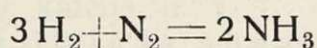
Secinājumi. 1) No Avogadro hipotēzes izriet veselo tilpumu likums, ko Ge-Lisaks 1808. g. atrada eksperimentālā ceļā: ja kādā ķīmiskā reakcijā gāzveidīgās vielas rodas vai zūd, tad šo gāzveidīgo vielu tilpumi attiecas savā starpā kā mazi veseli skaitļi. Ūdens sintezē gāzveidīgo vielu tilpumu attiecības ir

2 : 1 : 2, chlorūdeņraža sintezē 1 : 1 : 2, ammonjaka sintezē 3 : 1 : 2. Nav ziņams neviens gadījums, kur šis likums būtu nevietā. Tas ir viens no netiešiem Avogadro hipotezes pierādījumiem.

2) Gāzveidīgās vielās tilpums ir proporcionāls molekulu skaitam. Reakcijās, kur darbojas gāzveidīgas vielas, nolidzinājumā koeficients pie šo vielu simboliem, kas rāda, cik molekulu reakcijā ņem dalību, rāda arī cik tilpumu gāzveidīgās vielas rodas vai iet zudumā, piem.,



rāda, ka 1 tilpums skābekļa, savienodamies ar oglekli (cieta viela), rada 1 tilpumu oglekļa dioksīda gāzes. Tilpumi pirms un pēc reakcijas, protams, mērījami vienādos apstākļos. Tāpat nolidzinājumā



koeficienti 3, 1 un 2 rāda, ka 3 tilpumi ūdeņraža, savienodamies ar 1 tilpumu slāpekļa, rada 2 tilpumus ammonjaka gāzes.

Molekulsvars un atomsvars.

20. §. Viens litrs skābekļa normālos apstākļos (0° un 760 mm) sver 1,429 g, viens litrs ūdeņraža 0,08987 g. Pēc Avogadro hipotezes vienā litrā skābekļa ir tikpat daudz molekulu kā vienā litrā ūdeņraža. Ja tilpuma vietā liek svaru, iznāk, ka 1,429 gramos skābekļa ir tikpat daudz molekulu kā 0,08987 g ūdeņraža. No tā var secināt, ka viena skābekļa molekula ir $\frac{1,429}{0,08987} = 15,90$ reiz smagāka par vienu ūdeņraža molekulu.

Ņemot vērā, ka skābekļa un ūdeņraža molekulas sastāv no 2 atomiem, iznāk, ka arī skābekļa atoms ir 15,90 reiz smagāks par ūdeņraža atomu. Tādā pašā ceļā var izzināt, cik reiz smagāki par ūdeņraža atomu ir slāpekļa, chlora un citu gāzveidīgo elementu atomi. Tā iegūtos relatīvos skaitļus, kas rāda, cik reiz kāda elementa atoms ir smagāks par kādu citu, kuŗa svaru pieņem par 1, sauc par atomsvareim. Cik patiesībā sver absolutās svara vienībās pats bezgalīgi mazais atoms, tas šos skaitļus atrodot nemaz nav jāzina.

Agrāk elementu atomus salīdzināja ar ūdeņraža atomu, pieņemot to, kā vismazāko, līdzīgu 1. Relatīvie atomsvāri daudziem elementiem tad iznāca daļu skaitļi: skābeklim 15,88,* slāpeklim 13,9, ogleklim 11,9 u. t. t. Tagad pieņem skābekļa atomsvāru 16,000; tad ūdeņradim iznāk atomsvārs 1,008, jo $15,88 : 1 = 16,000 : 1,008$. Slāpeklim iznāk vesels skaitlis 14, ogleklim 12; daudziem citiem elementiem arī iznāk veseli skaitļi daļu skaitļu

*) Agrāk H litra svārs bija noteikts līdzīgs 0,08995 g.

vieta. Tādā kārtā par atomsvāru vienību ir izraudzīta $\frac{1}{16}$ daļa no skābekļa atomsvāra. Par atomsvāru sauc skaitli, kas rāda, cik reiz dotā elementa atoms ir smagāks par $\frac{1}{16}$ daļu skābekļa atoma.

Molekulsvāru dabū, salīdzinot citu gāzveidīgo vielu litra svāru ar skābekļa litra svāru (26). Vienība ir tā pati, kas atomsvāram — $\frac{1}{16}$ daļa no skābekļa atomsvāra jeb $\frac{1}{32}$ daļa no molekulsvāra, jo molekula sastāv no 2 atomiem, un skābekļa molekulsvārs ir 32. Tādā kārtā no litra svāra atrod molekulsvāru un no tā apleš gāzveidīgās vielas formulu (29). Ja formula kādai vielai jau iepriekš zināma, tad molekulsvāru atrod, saskaitot molekulā ietilpstošo atomu atomsvārus. Ammonjaka, NH_3 , molekulsvārs ir $3 \times 1,008 + 14,01 = 17,03$; ūdens, H_2O , 18,02, ogļskābes gāzes, CO_2 , 44, ūdeņraža, H_2 , 2,016.

Par molekulsvāru sauc skaitli, kas rāda, cik reiz dotās vielas molekula ir smagāka par $\frac{1}{32}$ daļu skābekļa molekulas. Par atomsvāra un molekulsvāra noteikšanu sk. 26.

Gramatoms un grammolekula.

21. §. Molekulas un atomi ir pārāk mazas vielas daļiņas, lai to reālo svāru un lielumu varētu lietot praktiskās aplēsēs. 1 cm^3 jebkuņas gāzes normālos apstākļos satur $27 \cdot 10^{18}$ (27 triljoni) molekulu. Praktiskām vajadzībām ir pieņemtas citas daudzuma vienības: gramatoms un grammolekula.

Par gramatomu sauc tādu elementa daudzumu, kas satur tik daudz gramu, cik vienību ir elementa atomsvārā. 1 gramatoms ūdeņraža ir 1,008 g, skābekļa — 16 g, chlora — 35,46 g u. t. t.

Par grammolekulu sauc tādu kādas vielas daudzumu, kas satur tik daudz gramu, cik vienību ir šās vielas molekulsvārā. Vienā grammolekulā ūdeņraža, H_2 , ir 2,016 g, skābekļa, O_2 — 32 g, ūdens, H_2O — 18,02 g, sērskābes, H_2SO_4 — 98,09 g u. t. t. Grammolekulu saīsināti sauc arī par molu. Vēl lieto daudzuma vienības gramionu (iona svārs gramos) un gramekvivalentu.

Nemainīgā sastāva likums. Gramekvivalents.

22. §. Ķīmiskie elementi savienojas viens ar otru noteiktās svāra attiecībās. Ūdenī, vienalga kur tas ņemts, vienmēr 2,016 svāra daļas ūdeņraža ir savienotas ar 16,000 svāra daļām skābekļa, jeb 1,008 g ūdeņraža (= 1 gramatoms) ar 8,000 g skābekļa (= $\frac{1}{2}$ gramatoma). Ja ūdeni sintezējot ņemtu vairāk ūdeņraža, tad ūdeņradis paliktu pāri, ja ņemtu vai-

rāk skābekļa, tad tas paliktu pāri. Arī visām citām vielām atsevišķu elementu svaru attiecības ir pilnīgi noteiktas un pastāvīgas. To sauc par **nemainīgā sastāva likumu**.

Tas pats daudzums ūdeņraža (1,008 g), kas savienojas ar 8,000 g skābekļa, savienojas arī ar 35,46 g hlora, 79,96 g bromā, 16,03 g sēra u. t. t. Visi šie stingri noteiktie elementu daudzumi savienojas ar vienādu (1,008 g) daudzumu ūdeņraža, tādēļ šos daudzumus sauc par ekvivalentiem jeb līdzvērtīgiem. Pēc savas ķīmiskās darbības 8,000 g skābekļa, 35,46 g hlora u. t. t. ir līdzvērtīgi: visos savienojumos tie var stāties viens otra vietā.

Tāpat skābeklis, savienojoties ar citiem elementiem, spēj saistīt stingri noteiktus šo elementu daudzumus: 8,000 g skābekļa savienojas ar 23 g nātrija, 39,10 g kalija, 20 g kalcija u. t. t. Arī šie elementu daudzumi, kas savienojas ar 8,000 g skābekļa, ir ekvivalenti jeb līdzvērtīgi: ķīmiskos savienojumos tie var stāties viens otra vietā.

To parādību, ka noteikts daudzums kāda elementa spēj savienoties ar stingri noteiktu otra elementa daudzumu vai arī apmainīt to kādā savienojumā, sauc par ķīmiskās ekvivalences likumu. Sakarā ar to ir pieņemta ekvivalences vienība **gramekvivalents**.

Par **gramekvivalentu** sauc tādu elementa vai vielas daudzumu, kas savienojas ar 1,008 g ūdeņraža vai 8,000 g skābekļa, vai arī spēj veikt tādu pašu (reducēšanas vai oksidēšanas) darbu kā 1,008 g ūdeņraža vai 8,000 g skābekļa.

Elektroķīmiskais gramekvivalents.

23. §. Ja ūdeni vai citu kādu vielu sadala ar elektrisko strāvu, tad 1 gramekvivalenta (1,008 g) ūdeņraža atbrīvošanai caur elektrolītu jāizlaiž 96500 kulonu elektrības. Ja strāvas stiprums būtu 1 ampers, tad šāda ūdeņraža daudzuma atbrīvošanai strāvai būtu jādarbojas 96500 sekundes. Tai pašā laikā pie pozitīvā pola atbrīvotos arī 8,000 g skābekļa. Tāds pats kulonu skaits ir vajadzīgs arī 1 gramekvivalenta citu elementu atbrīvošanai: 23 g nātrija, 39,1 g kalija, 36,46 g hlora u. t. t. Tādēļ no elektroķīmiskā viedokļa par gramekvivalentu sauc to vielas daudzumu, kas atdalās pie elektrodiem (iet šķīdumā, oksidējas, reducējas vai citādi kā pārmainās), ja caur elektrolītu iztek 96500 kulonu elektrības.

Gramekvivalenti dažādās vielās ir dažādi saistīti un to atbrīvošanai jāpatērē dažādi enerģijas daudzumi. Raksturīgs elektrolīzes procesā ir tas apstāklis, ka 1 gramekvivalenta atbrīvošanai, vienlīdz no kāda savienojuma, vienmēr vajadzīgi 96500 kuloni jeb ampersekundes. Viena elektriskās enerģijas komponente — strāvas stiprums (amperi) \times laiks — visos gadījumos

ir viena un tā pati. Otra komponente — spriegums (volti) — turpretī mainās atkarībā no tā, kāds savienojums tiek sadalīts. Tas norāda, ka visu vielu gramekvivalenti nes vienādus elektrības lādiņus. Sk. Elektrolīze un Faradeja likumi.

Elementu vērtības jeb valences.

24. §. Ar analīzi un sintēzi noskaidrojas, ka ūdens molekula sastāv no 3 atomiem: 2 ūdeņraža un 1 skābekļa atoma. Šie trīs atomi ir saistīti savā starpā ar ķīmiskās tieksmes jeb afinitātes spēku. Pēc tagadējiem uzskatiem ķīmiskā tieksme jeb afinitāte ir elektrostātiska pievilkšanās starp atomiem, kas nes pretējus elektrības lādiņus. Lādiņa lielums ir zināms: 1 gramekvivalents nes 96500 kulonus, jo tik daudz elektrības jāpatērē, lai atomu lādiņus iznīcinātu un atbrīvotu 1 gramekvivalentu jebkuņas vielas.

Ūdeņradis elektrolīzē vienmēr atdalās pie negatīvā pola, skābeklis pie pozitīvā. No tā var spriest, ka ūdens molekulā ūdeņradim ir pozitīvā elektrība, bet skābeklim negatīvā. Tā kā pie viena skābekļa atoma saistās 2 atomi ūdeņraža, tad skābeklim ir divreiz lielāks negatīvās nekā ūdeņradim pozitīvās elektrības lādiņš. Elektrības lādiņš, kas saistīts ar 1 gramatomu ūdeņraža, ir vismazākais. Citiem elementiem ir vai nu tāds pats, vai divreiz, trīsreiz, četrreiz u. t. t. lielāks lādiņš. Tādēļ to lādiņu, ko nes 1 gramatoms ūdeņraža, pieņem par valences jeb vērtības vienību un saka, ka ūdeņradis ir pozitīvi vienvērtīgs. Skābeklis tad iznāk negatīvi divvērtīgs, jo tā gramatomam ir 2×96500 kulonu negatīvās elektrības un tas saista pie sevis 2 ūdeņraža atomus. Citi elementi savienojumos var būt ar dažādiem lādiņiem, pozitīviem vai negatīviem, bet lādiņu lielums vienmēr ir tāds, kas ietver 1, 2, 3, un t. t. veselus ūdeņraža lādiņus. Tādēļ vērtības jeb valences jēdziens viegli izprotams no elektroķīmijas viedokļa. Saka, ka elementam dotā savienojumā ir 1, 2, 3, u. t. t. pozitīvie vai negatīvie lādiņi, vai arī ka elements ir pozitīvi vai negatīvi vienvērtīgs, divvērtīgs vai trīsvērtīgs.

Par elementa vērtību jeb valenci savienojumā sauc lādiņu skaitu, ko elementa atoms šai savienojumā nes.

No tā izriet otrs valences definējums: par elementa valenci sauc skaitli, kas rāda, ar cik ūdeņraža atomiem savienojas dotā elementa atoms vai stājas to vietā.

Elektroķīmiskais gramekvivalents un ar to saistītais lādiņš 96500 kuloni ir praktiska vienība, tāpat kā gramatoms vai grammolekula. Tas bezgalīgi mazais lādiņš, ko nes viens reāls ūdeņraža atoms, praktiskām aplēsēm ir pārāk neērta vienība. Vienā gramatomā ūdeņraža ir $6,06 \cdot 10^{23}$ atomu. Lai dabūtu šo elektrības vienību, kas arī ir nedalāma, tāpat kā atoms, 96500 kuloni jādala ar skaitli $6,06 \cdot 10^{23}$.

Kīmisko savienojumu formulas.

25. §. Kīmiskos savienojumus apzīmē trejādām formulām. Empīriskās formulas rāda, kādi elementi un cik atomu no kuŗa ieiet dotā savienojuma molekulā, piem. $C_2H_4O_2$, $N_2H_4O_3$, CaO_2H_2 . Šādas formulas ir grūti lasāmas; nenākas viegli izprast, ka šās trīs formulas apzīmē etiķskābi, ammonija nitrātu un kalciju hidroksidu. Tādēļ empiriskās formulas lieto reti. Racionālās formulās izceļ atsevišķas atomu grupas jeb radikālus, kas raksturo savienojuma piederību pie kādas lielākas savienojumu rindas. Etiķskābes formulā, CH_3COOH , tāda ir karboksilgrupa — $COOH$, kas raksturo organiskās skābes. Ammonija nitrātā, NH_4NO_3 , ir divas raksturīgas grupas, NH_4^- un $-NO_3$: pirmā rāda, ka savienojums ir ammonija sāls, otrā, ka šī sāls ir cēlusies no slāpekļskābes, un no šo grupu nosaukumiem sastādās savienojuma nosaukums „ammonija nitrāts“. Kalcija hidroksidā, $Ca(OH)_2$, raksturīga ir hidroksilgrupa, $-OH$, kas savienojumā ar metalla atomu raksturo neorganisku bazi.

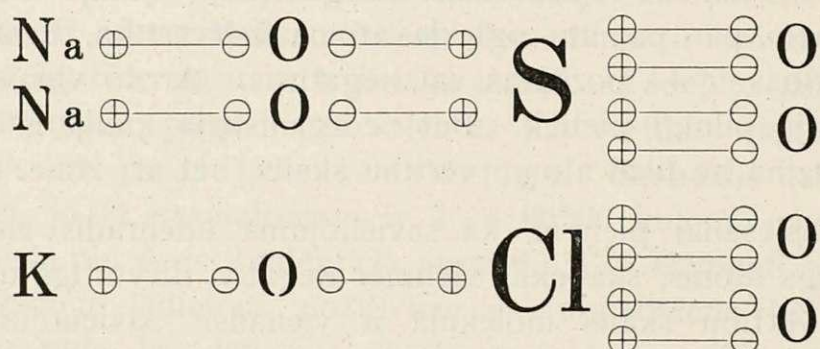
Bet arī racionālajās formulās tikai pa daļai ir redzams, kādā kārtībā atomi ir saistīti viens pie otra un kāda kuŗam ir vērtība. Pilnīgu molekulas uzbūvi rāda struktūrformulas. Organiskajā ķīmijā struktūrformulu sastādīšanai ņem par pamatu oglekļa atoma četrvērtību, tuvāk nešķirojot, kādas šīs vērtības ir — pozitīvas vai negatīvas. Ar šo vienu principu organiskajā ķīmijā pilnīgi pietiek. Bet neorganiskajā ķīmijā struktūrformulu sastādīšanai jāzina ne tikai atomu vērtību skaits, bet arī zīme.

Vērtību aplēšanai pieņem, kā savienojumā ūdeņradis vienmēr ir pozitīvi vienvērtīgs atoms, skābeklis vienmēr negatīvi divvērtīgs un ka pozitīvo un negatīvo vērtību skaits molekulā ir vienāds. Savienojumus, kas sastāv no 2 elementiem, no kuŗiem viens ir ūdeņradis vai skābeklis, otra elementa vērtība redzama tieši. Chlorūdeņradī, HCl , chlora atoms ir negatīvi vienvērtīgs, jo tas ir saistīts ar pozitīvi vienvērtīgu ūdeņradi. Ammonjakā, NH_3 , slāpekļa atoms ir negatīvi trīsvērtīgs, jo tam ir pievienoti 3 pozitīvi vienvērtīgi ūdeņraža atomi. Kalcija oksidā, CaO , kalciji ir pozitīvi divvērtīgi, jo tas atrodas savienojumā ar negatīvi divvērtīgu skābekli. Slāpekļa trioksidā, N_2O_3 , abi slāpekļa atomi ir pozitīvi trīsvērtīgi, jo tiem te ir piesaistīti 3 skābekļa atomi, kas katrs nes 2 negatīvus lādiņus, kopā 6 negatīvus lādiņus jeb vērtības, kuŗas atsver 6 pozitīvās vērtības pie 2 slāpekļa atomiem, pie katra pa 3.

Grūtāk ir noteikt vērtību pakāpi, ja savienojums sastāv no trim vai vairāk elementiem. Tādā gadījumā dažu elementu vērtību var noteikt tieši, ja šie elementi savienojumā ir aizstājuši ūdeņradi vai skābekli. Pozitīvo ūdeņradi var aizstāt tikai pozitīvi elementi, negatīvo skābekli tikai negatīvi. Natrija sulfātā, Na_2SO_4 , divi natrija atomi ir apmainījuši divus

ūdeņraža atomus sērskābes molekulā, H_2SO_4 , tādēļ natrijs te ir pozitīvi vienvērtīgs. Centrālā (85) sēra atoma valenci tad atrod šādā kārtā: molekulā atrodas 4 skābekļa atomi, kas kopā nes 8 negatīvās vērtības; pozitīvu vērtību skaits arī ir 8, bet 2 no tām pieder 2 natrija atomiem, tā tad sēra atomam paliek 6 pozitīvās vērtības. Kalija chlorātā, $KClO_3$, kaliji ir pozitīvi vienvērtīgi, jo savienojums cēlies no chlorskābes, $HClO_3$, apmainoties H atomam pret K atomu; centrālais Cl atoms ir pozitīvi piecvērtīgs, tādēļ ka 3 skābekļa atomiem ir 6 negatīvās vērtības, kuŗām stāv pretī 1 kalija un 5 chlora pozitīvās vērtības.

Kad izzināta visu molekulā ieņilpstošo atomu vērtības, var stāties pie struktūras formulas sastādīšanas. Iesāk ar centrālo atomu. Na_2SO_4 formulā sērs ir pozitīvi sešvērtīgs. Ap sēra simbolu savēlk 6 svītras, kas katra simbolizē viena pozitīvā lādiņa pievilkšanas spēku ar tikpat lielu negatīvo lādiņu pie kāda cita atoma. Pozitīvi lādētais Na nevar saistīties pie S, jo pozitīvie lādiņi viens otru atgrūž, bet gan pie skābekļa. Tādēļ molekulā jāpāredz 2 tādi skābekļa atomi, kas ar vienu savu vērtību turas pie Na, ar otru pie S. Pārējie 2 skābekļa atomi turas pie sēra ar abām savām vērtībām.



Tāpat atrodam, ka $KClO_3$ molekulā pozitīvi lādētais K turas pie O atoma, un šis O atoms ar otru savu vērtību turas pie Cl atoma. Pārējie divi O atomi turas pie Cl atoma ar abām vērtībām.

Līdzīgā kārtā var aplēst elementu vērtības arī tādos savienojumos, kur skābekļa atoms ir ticis apmainīts pret negatīvi divvērtīgu sēra atomu. Natrija sulfoantimonātā, Na_3SbS_4 , var domāt visus 4 sēra atomus skābekļa vietā savienojumā Na_3SbO_4 , tādēļ sēra atomi te ir negatīvi divvērtīgi. Tā kā Na ir pozitīvi vienvērtīgs, antimons iznāk pozitīvi piecvērtīgs. Struktūras formulā 3 Na atomi turas pie 3 S atomiem, kas ar savu otru valenci turas pie Sb. Ceturtais S atoms ar abām savām valencēm turas pie Sb atoma.

Ar šādu paņēmienu tomēr nevar sastādīt struktūras formulas vielām, kam ir kompleksa uzbūve, piem., ammonija chloridam, NH_4Cl . (Sk. 87).

V. Atomsvara un molekulsvara noteikšanas principi

26. §. Dilinga un Pti (Dulong un Petit) likums. Dilinga un Pti 1819. g. atrada, ka elementu īpatnējais siltums, pareizināts ar atomsvaru, ir pastāvīgs, lielums, apm. 6,4. Tā kā īpatnējo siltumu ļoti precīzi var noteikt kalorimetriski, tad atomsvaru atrod, dalot 6,4 ar īpatnējo siltumu. Tā iegūtais atomsvars ir aptuvenš. Elementiem ar mazu atomsvaru, piem., Li, Be, C un arī Si, šis likums neder. Skaitlis 6,4 jau tādēļ vien nevar būt pastāvīgs, ka īpatnējais siltums ir temperatūras funkcija un mainās līdz ar temperatūru. Dilinga un Pti domājuši īpatnējo siltumu starp 0° un 100° .

Tomēr arī aptuvena atomsvara zināšana elementiem ar lielu atomsvaru — metāliem — ir ļoti svarīga. Īsto atomsvaru tad var aplēst no ekvivalentsvara, ko dabū ļoti precīzu no savienojuma kvantitatīvās analīzes. Gramatomā vienmēr ir vesels ekvivalentu skaits 1, 2, 3, 4, u. t. t. Dalot aptuveno atomsvaru ar ekvivalentsvaru, dabū valenci jeb lādiņu skaitu, ar kādu elements ir bijis savienojumā.

Piemēri. Ag īpatnējais siltums ir 0,0559 cal/g. Dalot 6,4 ar 0,0559, dabū aptuvenu atomsvaru 114,5. Analizējot AgCl, atrod 75,26% Ag un 24,74% Cl. Chlora gramākvivalents ir 35,46 g, jo tāds daudzums Cl savienojas ar 1,008 g H. No proporcijas $x : 75,26 = 35,46 : 24,74$, kur x ir Ag gramākvivalents, atrod $x = 107,88$ g. Dalot $114,5 : 107,88 \approx 1$, atrod, ka 1 gramatomā Ag ir 1 gramākvivalents. Tādēļ Ag atomsvars ir 107,88.

Alvas īpatnējais siltums ir 0,0535 cal/g. Aptuvenais atomsvars ir $6,4 : 0,0535 = 119,6$. Alvas ekvivalentsvaru atrod no SnO₂ analīzes; tas satur 78,77% Sn un 21,23% O, kur ar 8 g skābekļa ir saistīti 29,675 g Sn. Vienā gramatomā Sn ir $\frac{119,6}{29,23} \approx 4$ gramākvivalenti. Īstais alvas atomsvars ir $4 \times 29,675 = 118,7$.

Molekulsvaru gāzveidīgām un viegli gaistošām vielām var noteikt uz Avogadro hipotēzes pamata. Vajaga tikai izzināt kāda noteikta gāzveidīgas vielas tilpuma svaru noteiktā temperatūrā un zem noteikta spiediena. Šķidrām, viegli gaistošām vielām to izdara tā, ka nosvērtam vielas daudzumam liek izgarot noteiktā temperatūrā un zem noteikta spiediena un izmērī to tilpumu, kādu šis vielas daudzums ieņem gāzveidīgā stāvoklī. No šiem datiem tad aplēš gāzveidīgās vielas litra svaru normālos apstākļos. Tas apstākļis, ka viela normālos apstākļos (0° un 760 mm) nav gāzveidīga, bet šķidra, nav vērā ņemams, jo normālie apstākļi ir patvaļīgi izvēlēti aplēses vienādošanas nolūkā. Tādu pašu rezultātu dabūtu, ja aplēses pamatā liktu litra svaru kādā augstākā temperatūrā, kad šķidrā viela, kam noteicams molekulsvars, atrodas gāzveidīgā stāvoklī. Protams, arī gramākmolekulas tilpums tad būtu attiecīgi lielāks.

Grammolekulas tilpums vienādos ārējos apstākļos visām gāzēm ir vienāds. Tas izriet no Avogadro hipotēzes. Ja vienādos tilpumos visām gāzēm ir vienāds molekulu skaits, tad divu gāzu vienādu tilpumu svāri attiecas viens pret otru kā šo gāzu molekulsvari, un otrādi: ja gāzveidīgas vielas ņem to molekulsvaru attiecībās, tad to tilpumiem vajag būt vienādiem. Skābekļa grammolekulas tilpums ir tas tilpums, ko normālos apstākļos ieņem 1 grammolekula jeb 32 g O_2 . Skābekļa litra svārs ir 1,429 g; dalot ar šo skaitli 32 g, dabū $32 \text{ g} : 1,429 \text{ g} = 22,394$ (litri). Udeņraža grammolekula ir 2,016 g, litra svārs 0,08987 g, grammolekulas tilpums $2,016 \text{ g} : 0,08987 \text{ g} = 22,432$ (litri). Slāpekļa grammolekula ir 28,02 g, litra svārs 1,2505 g, grammolekulas tilpums $28,02 \text{ g} : 1,2505 \text{ g} = 22,407$ (litri). Caurmērā pieņem par grammolekulas tilpumu mazliet noapaļotu tilpumu **22,4 litri**.

Aptuvenu molekulsvaru gāzveidīgai vielai dabū, ja tas litra svāru normālos apstākļos pareizina ar 22,4.

Piemēri. Ammonjaka litra svārs normālos apstākļos ir 0,771 g. Aptuvens molekulsvārs ir $0,771 \times 22,4 = 17,27$.

1 litrs ūdens tvaika pie 100° un 760 mm sver 0,6058 g. Litra tilpums, reducēts no 100° līdz 0° , ir $\frac{1(0^\circ + 273)}{(100^\circ + 273)} = \frac{1 \cdot 273}{373} = 0,7319$ litri. Normālos apstākļos 0,7319 litri ūdens tvaika sver 0,6058 g. Viena grammolekula jeb 22,4 litri sver $\frac{0,6058}{0,7319} \times 22,4 = 18,54$ g. Tas ir ūdens aptuvens molekulsvārs. Aptuvenus molekulsvarus var koriģēt ar aplēstās formulas palīdzību. Sk. 31.

Cietām, negaistošām vielām aptuvenu molekulsvaru noteic pēc parādībām šķīdumā: osmotiskā spiediena, viršanas punkta pacēluma un sasalšanas punkta depresijas.

Osmotiskais spiediens.

27. §. Šķīdumu difūzija. Šaurā cilindrā ielej piesātinātu $CuSO_4$ šķīdumu un virs tā, tā ka lai nesamaisās, tīru ūdeni. Starp abiem šķīdumiem redzama diezgan asa robeža. Cilindru atstāj mierīgā vietā, kur to bez kustināšanas var novērot. Pēc dažām dienām var redzēt, ka $CuSO_4$ daļiņas ir izplatījušās virs abu šķīdumu robežas. Robežlīnija, kas šķīr abus šķīdumus, ar katru dienu izplūst vairāk un vairāk. Pēc dažām nedēļām abi šķīdumi ir pilnīgi samaisījušies.

Izskaidro šo parādību ar kinētisko siltumteoriju. Ūdens un $CuSO_4$ daļiņas atrodas pastāvīgā kustībā. Tās $CuSO_4$ daļiņas, kas atrodas uz abu šķīdumu robežas, savā kustības gaitā iesprauca starp tīra ūdens daļiņām. Tā kā pievilkšanās spēki starp ūdens molekulām un $CuSO_4$ molekulām ir lielāki nekā starp divām $CuSO_4$ molekulām (ja tas tā nebūtu, tad $CuSO_4$

ūdenī nešķīstu!), tad CuSO_4 daļiņu atgriešanās CuSO_4 šķīdumā ir apgrūtināta. Tāpat ūdens molekulas pār robežlīniju pāriet CuSO_4 šķīdumā, jo pievilkšanās starp divām ūdens molekulām ir mazāka nekā starp ūdens un CuSO_4 molekulām. Tādu šķīdumu samaisīšanos sauc par šķīdru vielu difūziju. Tā norit tik ilgi, līdz kamēr abi šķīdumi ir pilnīgi samaisījušies un CuSO_4 koncentrācija viscaur ir vienāda.

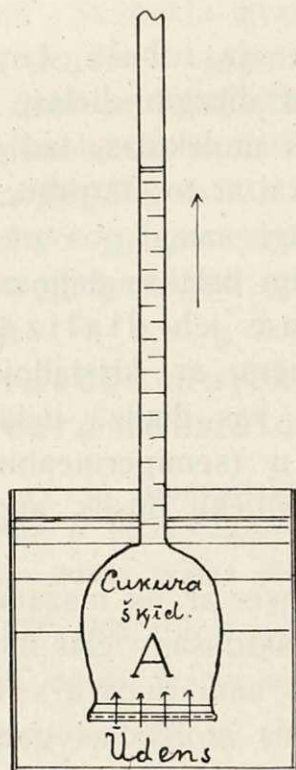
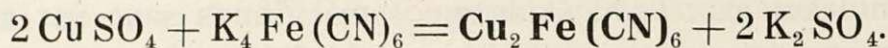
Difūzija caur šķērssienu. Dialize. Ja robežā starp abiem šķīdumiem atrastos šķērssienu, kuņas poras būtu diezgan lielas, lai caur tām varētu izspiesties cauri visas šķīdumā esošās molekulas, tad difūzijas gala rezultāts būtu tāds pats kā bez šķērssienu, tikai ar to starpību, ka difūzija noritētu daudz lēnāki un abi šķīdumi pilnīgi samaisītos pēc daudz ilgāka laika. Bet ja poras būtu mazas, caur kuņām lielākās daļiņas netiktu cauri, bet mazākās tiktu, tad notiktu daļiņu atlase jeb dialize. Tādu iekārtu lieto, kad kolloidus, kuņu daļiņas samērā ar kristalloīdiem ir lielas, grib atdalīt no kristalloīdiem. Starpsienu, kas dializē lielākās daļiņas no mazākām, sauc par puscaurlaidīgu (semipermeablu) plēvi jeb membrānu. Plēves ar tādām īpašībām ir dzīvnieku pūslis, augu šūniņas, kolloīdija kārtiņa u. c.

Osmoze. Var pagatavot puscaurlaidīgas plēves ar tik mazām porām, ka tām iet cauri tikai ūdens, bet neiet cauri ūdenī izšķīdušās vielas molekulas. Novērojumi rāda, ka tādā gadījumā difūzija notiek tikai vienā virzienā — no tīra ūdens uz vielas šķīdumu ūdenī. Ūdens molekulas gan izspiežas cauri plēvei un iekļūst šķīdumā, bet pretējā virzienā no šķīduma ūdenī neiet. Tādēļ šķīduma tilpums no klātpienākošām ūdens molekulām pamazām palielinās. Ja telpa, kuņā atrodas šķīdums, ir aprobežota, tad spiediens šai telpā ceļas līdz noteiktam lielumam, kas ir atkarīgs no temperatūras un šķīduma koncentrācijas (izšķīdinātās vielas daļiņu skaita tilpuma vienībā), bet nav atkarīgs no daļiņu lieluma un svara. Šo spiedienu sauc par osmotisko spiedienu.

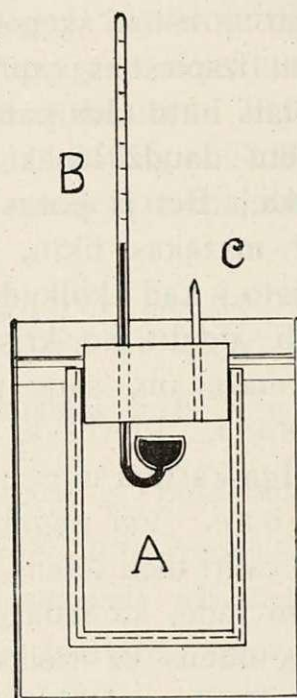
Traukā A, kuņa apakšgals ir noslēgts ar puscaurlaidīgu plēvi, bet virsgals nobeidzas ar šauru gaļu caurulī, atrodas koncentrēts cukura vai citas vielas šķīdums (6. zīm.). Trauks A ir iegremdēts tīrā ūdenī. Ūdens molekulas spiežas caur puscaurlaidīgo plēvi un palielina šķīduma tilpumu traukā A, kādēļ ceļas šķīduma līmenis caurulītē arvienu augstāk un pēc dažām stundām jau iet pāri virsgalam. Ja caurulīte ir pietiekoši gaļa, tad līmeņa celšanās beidzot apstājas. Tas notiek tad, kad šķīduma staba spiediens ir vienāds ar osmotisko spiedienu. Šā spiediena precīzai izmērīšanai ir vajadzīgs speciāls aparāts.

Tāds aparāts ir schematiski attēlots 7. zīm. Trauks A ir apdedzināts, bet neglazēts māla cilindrs ar lielām porām. Puscaurlaidīgā plēve atrodas cilindra sienu vidū; zīmējumā tā ir attēlota ar raustītu līniju. Tādu plēvi iegūst ķīmiskā ceļā. Cilindrā ielej kalija ferrocianīda šķīdumu, bet pašu

cilindru iegremdē vara sulfāta šķīdumā. Abas vielas caur lielajām porām difundē viena otrai pretī un sienas vidū, kur tās sastopas, notiek ķīmiska reakcija:



6. zīm.



7. zīm.

Sienas vidū rodas vara ferrocianids, kas ūdenī nešķīst un kam piemīt puscaurlaidīgas plēves īpašības. Pārējās vielas, kas ūdenī šķīst, viegli izskalojas no porām, ja cilindru ilgāku laiku tur tīrā ūdenī.

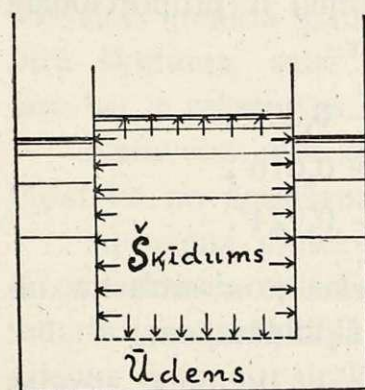
Osmotiskā spiediena noteikšanai trauku A aiztaisa ar stipru aizbāzni, caur kuŗu iet divas caurules. Pa cauruli C traukā iepilda to šķīdumu, kuŗa osmotisko spiedienu grib novērot; pēc tam caurules galu aizkausē. Caurule B ir augšgalā noslēgts manometrs, kas pildīts ar gaisu un uz apakšu pret šķīdumu noslēdzas ar dzīvsudraba stabu. Osmotiskais spiediens spiež dzīvsudrabu caurulē B; no spiediena gaisa tilpums samazinās pēc Boila-Mariota likuma. No gaisa tilpuma, ko nolasa pēc iedaļām uz stikla, var aplēst osmotisko spiedienu, kas var būt vairāk desmit atmosfēru liels.

Osmotiskā spiediena atkarība no šķīduma koncentrācijas un temperatūras. Osmotiskais spiediens ir proporcionāls šķīduma koncentrācijai, ja nemainās temperatūra. Ja 1 l izšķīdina 10 g cukura, tad pie 0° šķīduma osmotiskais spiediens ir 0,65 atmosfēras; ja izšķīdina 20 g, tad 1,3 atm., 60 g — 3,9 atm. Bet ja izšķīdina 1 litrā 1 grammolekulu jeb 342 g $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (cukura formula), tad osmotiskais

spiediens ir 22,4 atmosfēras. Te redzams sakars starp osmotisko spiedienu no vienas un Boila-Mariota gāzu likumu no otras puses. 1 grammolekula jebkuras gāzes normālos apstākļos, t. i. pie 0° un 1 atm. spiediena ieņem tilpumu līdzīgu 22,4 litriem. Ja šo grammolekulu saspiestu līdz 1 litra tilpumam, tad gāzes spiediens būtu 22,4 atmosfēras.

Temperatūras maiņa arī ietekmē osmotisko spiedienu gluži tāpat kā gāzes spiedienu: ja temperatūra ceļas vai kritas par 1°C , tad osmotiskais spiediens pieaug vai pamazinās par $\frac{1}{273}$ daļu no tā spiediena, kāds šķīdumam būtu pie 0° . Citā formulējumā šo atkarību var izteikt, ka šķīdumu osmotiskais spiediens, ja nemainās koncentrācija, ir proporcionāls absolūtai temperatūrai. Tā tad osmotiskais spiediens seko arī Ge-Lisaka likumam.

Osmotisko spiedienu pētīja Pfeffer's 1887. g. un vēlāk van t'Hoff's. Visas osmotiskās spiediena parādības var sakopot van t'Hoff'a likuma formulējumā: katra viela, kas bez sadalīšanās iet šķīdumā, rāda tādu osmotisko spiedienu, it kā tā būtu gāzes veidā un tai pašā temperatūrā ieņemtu šķīdumam līdzīgu tilpumu.



8. zīm.

Osmotiskā spiediena būtību var izprast, ja iedomājas, ka izšķīdušā viela, būdama it kā gāzveidīgā stāvoklī, molekulu kinētiskā kustībā bombardē šķīduma robežas. Šķīduma robežas ir trauka sienas un šķīduma virsma augšā. Izplešanās ir iespējama tikai vienā virzienā, kur to nekavē cietās trauka sienas. Šī izplešanās tomēr var notikt tikai kopā ar šķīdinātāju. Osmotiskais spiediens, atbīdīdams šķīduma virsmu uz augšu, it kā iesūc šķīdinātāju caur pušcaurlaidīgās plēves porām. Šo sūcošo darbību var līdzsvarot ar spiedienu no augšas uz šķīduma virsmu, līdzīgu un pretēji vērstu osmotiskajam spiedienam.

Aptuvena molekulsvara noteikšana pēc osmotiskā spiediena.

28. §. Pieņemot, ka izšķīdinātā viela šķīdinātājā atrodas it kā gāzveidīgā stāvoklī un seko Boila-Mariota un Ge-Lisaka likumiem, no osmotiskā spiediena, šķīduma koncentrācijas un temperatūras var aplēst izšķīdinātās vielas aptuvenu molekulsvaru.

Piemērs. 6 g urīnvielas, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 1 litrā šķīduma rāda pie 20°C osmotisko spiedienu 2,39 atm. Kāds ir urīnvielas aptuvens molekulsvars? Ja temperatūra būtu 0°C , tad osmot. spiediens būtu $2,39 \times \frac{273}{293}$ atm. Ja izšķīdinātā būtu 1 g mol. (= M g) litrā, tad pie 0° osmot. spiediens būtu 22,4 atm. Tādēļ $M : 6 = 22,4 : 2,39 \times \frac{273}{293}$; $M = \frac{6 \times 22,4 \times 293}{2,39 \times 273} = 60,4$ g.

No formulas aplēstais molekulsvars ir 60,05.

Molekulsvara noteikšana pēc osmotiskā spiediena ir neērta aparatūras ziņā. Tādēļ tagad to vairs nedara. Tai vietā ir izveidotas divas citas metodes: ebulioskopiskā, pēc šķīduma viršanas punkta pacēluma, un krioskopiskā, pēc sasalšanas punkta depresijas. Abām tām pamatā ir parādība, kas ir saistīta ar šķīdumu osmotisko spiedienu.

Molekulsvara noteikšana pēc sasalšanas punkta depresijas. Tīrs ūdens sasalst pie 0°C . Ja ūdenī ir izšķīdināta kāda viela, tad šķīdums nesasalst vis pie 0°C , bet ledus sāk rasties zemākā temperatūrā. Ledus pie tam nesatur izšķīdināto vielu. To sauc par tīra šķīdinātāja izkristalizēšanos no šķīduma. Tā kā osmotiskais spiediens, kas tiecas palielināt šķīduma tilpumu, ir vērsts tieši pretī kristalizācijas spēkam, kuŗš šķīduma tilpumu samazina (atdala tīru šķīdinātāju no šķīduma), tad šķīdumam jāatņem vairāk siltuma, lai sāktos ūdens sasalšana (izkristalizēšanās), nekā tad, kad sasalst tīrs ūdens. Tādēļ vielu ūdens šķīdumi sāk sasalt zemākā temperatūrā nekā tīrs ūdens. Jo vairāk šķīdumā ir izšķīdinātās vielas, jo zemāka ir šķīduma sasalšanas temperatūra. Sasalšanas punkta depresija (pazeminājums) ir proporcionāla izšķīdinātās vielas koncentrācijai. Šķīdums, kas satur

10 g	$\text{CO}(\text{NH})_2$ litrā, sāk sasalt pie	$-0,308^{\circ}$,
20 g		$-0,616^{\circ}$,
30 g		$-0,924^{\circ}$.

Tāda paši proporcionālitate starp izšķīdinātās vielas koncentrāciju un sasalšanas punkta depresiju ir novērojama pie visiem šķīdinātajiem.

Molekulārā depresija. Ja vienā litrā ūdens šķīduma atrodas 1 grammolekula izšķīdinātās vielas, tad tāds šķīdums sāk sasalt par $1,860^{\circ}$ zemāk nekā tīrs ūdens. Šo skaitli, $1,860^{\circ}$, sauc par ūdens sasalšanas punkta molekulāro depresiju. Ikvienam šķīdinātajam šī depresija ir raksturīgs lielums: anilinam tā ir $5,87^{\circ}$, benzolam $5,12^{\circ}$, benzofenonam $9,8^{\circ}$, kamparam $40,0^{\circ}$, ūdenim $1,860^{\circ}$. Molekulārā depresija ir skaitlis, kas rāda, par cik grādiem zemāk sāk sasalt šķīdums, ja vienā litrā ir 1 grammolekula izšķīdinātās vielas, nekā tīrs šķīdinātājs.

Ja izšķīdināta ir nevis 1 grammolekula, bet vairāk vai mazāk, tad arī depresija ir proporcionāli lielāka vai mazāka. Šo apstākli izmanto izšķīdinātās vielas aptuvena molekulsvara noteikšanai. Pieņemot, ka depresija ir proporcionāla šķīduma koncentrācijai (izšķīdinātās vielas molekulu skaitam tilpuma vienībā), pēc novērotās depresijas un izšķīdinātās vielas daudzuma var aplēst vielas aptuvenu molekulsvaru.

Piemērs. Ja 1 litrā ūdens ir izšķīdināti 20 g urīnvielas, $\text{CO}(\text{HN}_2)_2$, tad tāds šķīdums sāk sasalt pie $-0,616^{\circ}$.

Ja šķīdumā būtu 1 grammolekula, tad depresija būtu $1,860^\circ$. Grammmolekulas svars, M , ir tikreiz lielāks par 20, cik reiz molekulārā depresija, $1,860^\circ$, ir lielāka par $0,616^\circ$. $M : 20 = 1,860 : 0,616$; $M = \frac{20 \times 1,860}{0,616} = 60,4$. Urinvielas pareizais molekulsvars ir 60,05.

Molekulārais viršanas punkta pacēlums. Šķīduma osmotiskais spiediens, kas tiecas palielināt šķīduma tilpumu, pievelk un kondensē šķīdinātāja tvaiku, kas atrodas šķīduma tuvumā. Tādēļ tvaika spiediens virs šķīduma ir mazāks nekā tādā pašā temperatūrā virs tīra šķīdinātāja. Ja zem stikla kupola novieto blakus 2 traukus, vienu ar tīru šķīdinātāju, otru ar kādas vielas šķīdumu šķīdinātājā, tad var novērot, ka tīrais šķīdinātājs izgaro un kondensējas šķīdumā. No tā var spriest, kā šķīdums ciešāk tur šķīdinātāja molekulas nekā tīrs šķīdinātājs. Ja grib dabūt tādu pašu tvaika spiedienu virs šķīduma, kāds ir virs tīra šķīdinātāja, tad šķīduma temperatūra jāpaceļ augstāk. Tādēļ šķīdumi verd augstākā temperatūrā nekā tīri šķīdinātāji. Viršanas punkta pacēlums ir proporcionāls izšķīdinātās vielas koncentrācijai (molekulu skaitam tilpuma vienībā). Viršanas punkta pacēlumu, ko rada 1 grammolekula izšķīdinātās vielas 1 litrā šķīduma, sauc par molekulāro pacēlumu. Katram šķīdinātājam tas ir raksturīgs lielums: anilinam $3,69^\circ$, benzolam $2,57^\circ$, ūdenim $0,511^\circ$.

Aptuvena molekulsvara aplēšanu no viršanas punkta pacēluma izdara tāpat kā no sasalšanas punkta depresijas.

Aptuvena molekulsvara noteikšana ar šiem paņēmieniem, kuņu pamatā ir osmotiskais spiediens, ir iespējama tikai tādām vielām, kas ķīmiski neiedarbojas ar šķīdinātāju vai šķīdumā citādi kā nepārveidojas. Šos paņēmienus lieto visvairāk pie organiskiem savienojumiem. Lielākai daļai neorganisko savienojumu, kuņu molekulas ūdens šķīdumā saskaldās, šie paņēmieni dod nelietojamus skaitļus. Bet tad ar šiem paņēmieniem var dabūt kādas citas parādības skaitlisko novērtējumu: var noteikt izšķīdinātās vielas elektrolitiskās disociācijas pakāpi. Sk. 37.

Vielas procentuālā sastāva aplēšana no formulas.

29. §. Ja ir dota savienojuma formula, piem., H_2O , tad atsevišķu elementu procentuālo daudzumu atrod no elementu atomsvāriem un vielas molekulsvara. Molekulsvaru dabū, saskaitot molekulā ietilpstošo atomu atomsvārus. Ūdens molekulā ir 2 atomi ūdeņraža un 1 atoms skābekļa, tā molekulsvars ir $2 \times 1,008 + 16,000 = 18,016$. Tas nozīmē, ka 18,016 svara daļās ūdens ir 2,016 sv. d. ūdeņraža un 16,000 sv. d. skābekļa. Vispār, jebkuņā ūdens daudzumā ir $\frac{2,016}{18,016}$ sv. d. ūdeņraža un $\frac{16,000}{18,016}$ sv. d. skābekļa.

Piem., 1,465 g ūdens ir $1,465 \times \frac{2,016}{18,016}$ g ūdeņraža un $1,465 \times \frac{16,000}{18,016}$ g

skābekļa. Ja grib ūdeņraža un skābekļa daudzumu ūdenī izteikt simtdaļās (procentos), tad jāapleš, cik svara daļu skābekļa un ūdeņraža atrodas 100 svara daļās ūdens. To dabū, pareizinot 100 ar attiecīgo daļu skaitli, proti:

$$100 \times \frac{2,016}{18,016} = 11,19\% \text{ H un } 100 \times \frac{16,000}{18,016} = 88,81\% \text{ O.}$$

Dažādām vielām var būt vienāds procentuālais sastāvs. Ja divas vielas sastāv no vienādiem elementiem un šo elementu atomu skaitu attiecības abās vielās ir vienādas, tad šo vielu procentuālais sastāvs arī ir vienāds, lai gan ķīmiskā ziņā tās ir dažādas vielas. Kā piemēru var minēt gāzi acetilenu, C_2H_2 , un šķidru vielu benzolu, C_6H_6 . Pirmajā vielā oglekļa atomu skaits attiecas pret ūdeņraža atomu skaitu kā $2:2=1$, otrajā kā $6:6=1$. Procentuālais sastāvs acetilenam ir $\frac{24}{26,016} \cdot 100 = 92,25\% \text{ C un } \frac{2,016}{26,016} \cdot 100 = 7,75\% \text{ H}$. Benzola procentuālais sastāvs ir $\frac{72}{78,048} \cdot 100 = 92,25\% \text{ C un } \frac{6,048}{78,048} \cdot 100 = 7,75\% \text{ H}$. Tādēļ no procentuālā sastāva vien vēl nevar aplēst vielas formulu. Pareizās formulas atrašanai vēl ir jāzina vielas aptuvenš molekulsvars.

Vielas procentuālā sastāva noteikšana.

30. §. Ja nav zināma vielas formula, tad procentuālo sastāvu noteic ar vielas ķīmisko analīzi. Organiskām vielām, kas sastāv no C, H, O un N, šo elementu saturu atrod ar t. s. elementāranalīzi, sadedzinot nosvērtu daudzumu analizējamās vielas un uztverot degšanas produktus. C sadeg par CO_2 , H par H_2O ; tos uztver un noteic pēc svara. N atbrīvojas par N_2 , to uztver un noteic pēc tilpuma. Bet nav vēl nevienas metodes, ar ko varētu kvantitatīvi noteikt skābekļa daudzumu savienojumos. Tādēļ skābekļa daudzumu pieņem kā iztrūkumu līdz 100%, kad citu elementu procentuālais daudzums jau ir zināms. Neorganiskās vielās visiem elementiem, izņemot skābekli, ir diezgan precīzas kvantitatīvās noteikšanas metodes, ar kurām var atrast analizējamās vielas procentuālo sastāvu.

Piemērs. Kāda viela, kas satur C, H, O un N, tika analizēta ar sadedzināšanu un degšanas produktu uztveršanu. 0,6458 g vielas deva 0,4688 g CO_2 un 0,3982 g H_2O .

Reakcijā $C + O_2 = CO_2$ 12 g oglekļa savienojas ar 32 g skābekļa un dod 44 g ogļskābes gāzes. Tātad 44 g ogļskābes gāzes satur 12 g oglekļa, un katrs cits CO_2 daudzums satur $\frac{12}{44}$ daļas no sava svara oglekļa. Uztvertie 0,4688 g CO_2 satur $0,4688 \times \frac{12}{44}$ g oglekļa, kas ir $\frac{0,4688 \times 12 \times 100}{44 \times 0,6458} = 19,80\% \text{ C}$ no sadedzinātā vielas daudzuma. Tāpat atrod, ka 0,3982 g H_2O satur $0,3982 \times \frac{2,016}{18,016}$ g ūdeņraža, kas ir $\frac{0,3982 \times 2,016 \times 100}{18,016 \times 0,6458} = 6,90\% \text{ H}$ no sadedzinātā vielas daudzuma.

Slāpekļa satura noteikšanai jāizdara atsevišķa sadedzināšana, uztverot N_2 sevišķā pipetē — azotometrā. Slāpekli parasti uztver virs KOH šķīduma, kas uzsūc CO_2 gāzi. Ja KOH šķīduma koncentrācija nav zināma, tad nav zināms arī parciālais ūdens tvaika spiediens virs tā. Tādā gadījumā N_2 pārvieto citā bīretē, kur tas atrodas virs tīra ūdens, un nolasa tā tilpumu.

0,1156 g vielas deva $48,7 \text{ cm}^3 N_2$ pie $t = 23^\circ$ un $756,5 \text{ mm}$ nolasītā barometra spiediena. Atņemot barometra temperatūras korektūru $3,0 \text{ mm}$ un ūdens tvaika spiedienu $21,0 \text{ mm}$, dabū paša slāpekļa spiedienu — $732,5 \text{ mm}$. Normālos apstākļos slāpekļa tilpums būtu $V_0 = 48,7 \times \frac{732,5}{760} \times \frac{273}{296} \text{ cm}^3$, un tā svars

$$s = V_0 \times 1,2505 \text{ mg} = 48,7 \times 1,2505 \times \frac{732,5}{760} \times \frac{273}{296} = 54,14 \text{ mg} = 0,05414 \text{ g.}$$

Slāpekļa procentuālais daudzums analizētā vielā ir

$$\frac{0,05414}{0,1156} \times 100 = 46,83\% \text{ N.}$$

Formulas atrašana no procentuālā sastāva un aptuvena molekulsvara.

31. §. 1. Analizējot kādu nezināmu vielu, ir atrasts, ka tā satur $19,80\%$ C, $6,90\%$ H un $46,83\%$ N, kopā $73,53\%$ no analizētās vielas. Atlikums līdz 100% , proti $26,47\%$, tad ir skābeklis, kuŗa daudzumu tiešā analīzes ceļā nav iespējams noteikt. Ja būtu bijis 100 g vielas, tad šinī daudzumā pēc analīzes datiem atrastos $19,80 \text{ g}$ C, $6,90 \text{ g}$ H, $46,83 \text{ g}$ N un $26,47 \text{ g}$ O. Izdalot katru no šiem skaitļiem ar attiecīgā elementa atomsvāru, dabū šā elementa gramatomu (gr. at.) skaitu 100 gramos vielas.

$$\frac{19,80}{12,0} = 1,650 \text{ gr. at. C}; \quad \frac{6,90}{1,008} = 6,845 \text{ gr. at. H};$$

$$\frac{46,83}{14,01} = 3,343 \text{ gr. at. N}; \quad \frac{26,47}{16,0} = 1,654 \text{ gr. at. O.}$$

Tā tad 100 gramos vielas atrodas $1,650 \text{ gr. at. C}$, $6,845 \text{ gr. at. H}$, $3,343 \text{ gr. at. N}$ un $1,654 \text{ gr. at. O}$. Ja būtu ne 100 g vielas, bet taisni 1 grammolekula, tad atrastie gramatomu skaitļi būtu mazi veseli skaitļi. Tādēļ arī atrastajiem daļu skaitļiem vajaga attiekties savā starpā kā maziem veseliem skaitļiem. Ja pieņem, ka savienojuma formula ir $C_x H_y N_z O_t$, tad atrasto elementu gramatomu skaitļi $C:H:N:O = x:y:z:t$, kur x , y , z un t ir mazi veseli skaitļi. Lai šos skaitļus atrastu, attiecībā $1,650 : 6,845 : 3,343 : 1,654 = x : y : z : t$, dala kreisajā pusē visus skaitļus ar vismazāko no tiem, proti ar $1,650$. Tad dabū $1 : 4,15 : 2,03 : 1 = x : y : z : t$. Šī attiecība norāda, ka analizētās vielas molekula sastāv no 1 atoma C, 4 atomiem H, 2 atomiem N un 1 atoma O, un ka tās formula ir CON_2H_4 jeb $CO(NH_2)_2$, kas apzīmē ūrīnvielu ar molekulsvaru $60,05$ un teoretisko procentuālo sastāvu $19,98\%$ C, $26,65\%$ O, $46,66\%$ N un $6,71\%$ H. Ka šī

formula tiešām ir pareiza, to pārbauda ar aptuvena molekulsvara noteikšanu, piem., ar krioskopisko metodi, un atrod 60,4, kas ļoti tuvu stāv teoretiskajam skaitlim 60,05.

2. Kādas šķīdņas vielas — benzola — elementāranalīze deva: 92,12% C un 7,90% H. Pārlešot šos skaitļus par gramatomiem, dabū, ka 7,678 gr. at. C ir savienoti ar 7,688 gr. at. H, kas attiecas savā starpā (pielaižamo analīzes kļūdu robežās) kā 1:1. Iznāk, ka benzola formula ir CH ar teoretisko molekulsvaru 13,008 un procentuālo sastāvu 92,25% C un 7,75% H. Atrasto formulu pārbaudīja, nosakot benzola aptuvenu molekulsvaru pēc gāzveidīgas vielas litra svara, un atrada, ka 1 litrs benzola tvaika pie 100° un 758 mm koriģētā spiediena sver 2,557 g. No šiem datiem aplēstais molekulsvars ir $M = 22,4 \times 2,557 \times \frac{760}{758} \times \frac{373}{273} = 78,46$. No tā redzams, ka benzola formula ir $(CH)_x$, kur $x = \frac{78,46}{13,008} \approx 6$. Benzola formula ir C_6H_6 , un teoretiskais molekulsvars ir $6 \times 13,008 = 78,05$.

VI. Parādības ūdens šķīdumos

32. §. Vielu šķīšanas procesu fizikā izskaidro ar daļiņu savstarpēju pievilkšanos. Ja pievilkšanās spēks starp vielas pašas molekulām ir mazāks nekā starp vielas un šķīdinātāja molekulām, tad viela šķīst. No šķīdināmās vielas atdalās atsevišķas molekulas, aplīp ar šķīdinātāja molekulām un difūzijas ceļā izklīst pa visu šķīdinātāju. Novērojumi par osmotisko spiedienu (27) rāda, ka izšķīdinātās vielās molekulas šķīdumā izturas tā, it kā tās būtu gāzveidīgā stāvoklī. Viena no gāzveidīgā stāvokļa īpatnībām ir tā, ka gāzes molekulas tiecas attālināties viena no otras, un tādēļ gāze vienmērīgi piepilda visu to telpu, kurā tā atrodas. Tāpat izšķīdinātās vielas molekulas vienmērīgi sadalās pa visu šķīduma tilpumu. Ja pievilkšanās spēks starp vielas pašas molekulām ir lielāks nekā starp vielas un šķīdinātāja molekulām, tad viela nešķīst. Ķīmijā ļoti svarīgi ir vielu šķīdumi ūdenī.

Elektrolīti un neelektrolīti.

33. §. Daudzas vielas ūdens šķīdumā dabū kādu īpašību, kas nepieņem ne vielai pašai par sevi, ne ūdenim, proti īpašību vadīt elektrisko strāvu. Ciets sauss NaCl praktiski nevada elektrisko strāvu, tīrs ūdens arī nevada. Bet NaCl šķīdums ūdenī labi vada elektrisko strāvu. Visas tās vielas, kas ūdens šķīdumā vada elektrību, sauc par elektrolītiem. Te

pieskaitāmas visas skābes, bāzes un sāļi. Starp neorganiskām vielām maz ir tādu, kas ūdens šķīdumā elektrību nevada. Tās sauc par neelektrolītiem. Tādas ir urīnviela, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, dzīvsudraba cianīds, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, un vēl dažas citas. Starp organiskām vielām turpretī ir vairāk neelektrolītu kā elektrolītu. Cukurs, spirts, acetons ir neelektrolīti, lai gan labi šķīst ūdenī.

Elektrolītu īpašības. Elektrolītiem, bez spējas vadīt elektrisko strāvu, ūdens šķīdumā ir vēl citas raksturīgas īpašības: elektrolītu šķīdumu osmotiskais spiediens ir daudz lielāks, nekā tam vajadzētu būt saskaņā ar izšķīdinātās vielas koncentrāciju (daļiņu skaitu tilpuma vienībā). Sakarā ar nenormāli lielo osmotisko spiedienu arī sasalšanas punkta depresija un viršanas punkta pacēlums elektrolītu šķīdumiem ir nenormāli lieli. Tādēļ no elektrolītu šķīdumiem ūdenī nav iespējams noteikt aptuvenu molekulsvaru ne no osmotiskā spiediena, ne no viršanas punkta pacēluma vai sasalšanas punkta depresijas. Vēl raksturīga īpašība ir tā, ka elektrolītu šķīdumos visas apmaiņas reakcijas norit gandrīz momentāni, bet neelektrolītu šķīdumos tās norit lēni.

Arrhenius's 1887. g. noskaidroja, ka visas minētās elektrolītu īpašības ceļas no šo vielu elektrolitiskās disociācijas ūdens šķīdumā.

Elektrolitiskā disociācija.

34. §. Elektrolitiskā disociācija norit ūdens šķīdumos. Par cēloni tai nav elektrība. Elektrolītu molekulas ūdens šķīdumā saskaldās: afinitātes jeb ķīmiskās tieksmes saites starp atomiem pārtrūkst, un tā kā molekulā atomi turas kopā ar elektrostatisko pievilkšanās spēku, tad pēc molekulas saskaldīšanās vienai pusei paliek brīvs negatīvs, otrai brīvs pozitīvs lādiņš. Šādas elektriski lādētas atomu grupas vai atomus sauc par i o n i e m (t. i. ceļotājiem), jo elektriskā laukā starp diviem elektrodiem i o n i v i r z ā s p o z i t ī v a i s u z n e g a t ī v o e l e k t r o d u j e b k a t o d u, n e g a t ī v a i s u z p o z i t ī v o e l e k t r o d u j e b a n o d u. Tādēļ nosauc pozitīvos ionus par k a t i o n i e m (virzās uz katodu), negatīvos par a n i o n i e m (virzās uz anodu).

Elektrolitiskās disociācijas cēloņi ir: 1) ūdens molekulu mechaniskā kustība, 2) izšķīdinātās vielas uzbūve un 3) ūdens ārkārtīgi lielā izolēšanas spēja (liela dielektriskā konstanta). Ūdens molekulas mechaniskā kustībā atsitās pret izšķīdušās vielas molekulām. Ja izšķīdušās vielas molekulā ir kāda nestipra vieta, tad no atsitiena molekula var sašķelties. Tādas nestipras saites starp atomiem atrodas s k ā b j u, b a z u u n s ā ļ u m o l e k u l ā s. Ūdens šķīdumā tās pārtrūkst, un molekula saskaldās divās vai vairākās elektriski lādētās daļās jeb ionos. Šādu nestipru, viegli pārraujamu saiti sauc par i o n o g e n u, t. i. ionu radītāju.

Dielektriskā konstanta. Kad molekula ir saskaldīta un ioni ir radušies, tad tie pretējo lādiņu ietekmē tiecas atkal savienoties par veselu molekulu. Šo atkalsavienošanos kavē ūdens izolējošā īpašība. Ikkatra cieta vai šķidra viela, ievietota starp diviem pretējiem elektrības lādiņiem, pamazina šo lādiņu pievilkšanās spēku. Ja pievilkšanās spēku starp diviem lādiņiem gaisā apzīmē ar 1, tad ievietojot starp tiem kādu cietu vai šķidru vielu (dielektriķi jeb izolatoru), šo pievilkšanās spēku var pamazināt divreiz, trīsreiz u. t. t. Skaitli, kas rāda, cik reiz pamazinās pievilkšanās spēks starp diviem lādiņiem, ja starp tiem ievietota kāda viela, samērā ar šo lādiņu pievilkšanās spēku gaisā, sauc par šās vielas dielektrisko konstantu.

Dažu vielu dielektriskās konstantas:

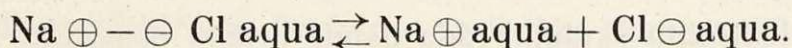
Gaiss, vakuums	1	Ebonīts	2,5
Petroleja	2	Kvarcs	3,8
Chloroforms	5	Zimoglaka	5
Etilalkohols	27	Vizla	7,5
Ūdens	81	Stikls	5,5—9

No šiem skaitļiem ir redzams, ka ūdenim ir vislielākā dielektriskā konstanta. Divu pretēji lādētu ionu pievilkšanās spēks, ja starp tiem atrodas ūdens, ir 81 reiz mazāks nekā tad, ja starp tiem atrodas gaiss. Ūdens šķīdumā ioni, ja tie reiz jau radušies, tikai tad var atkal savienoties, ja tie savā kustībā nonāk viens otra tuvumā.

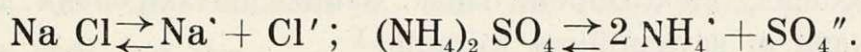
Elektrolitiskās disociācijas produkti. Vielai šķīstot, tās molekulas aplīp ar ūdens molekulām. Ja notiek disociācija, tad molekulas sašķeļas, un katra atsevišķa daļa — ions (atoms vai atomu grupa), kas tagad nes brīvus lādiņus, arī aplīp ar ūdens molekulām. Elektriskie lādiņi pie ioniem ir tie paši, kas nedisociētā molekulā satur kopā atomus, to zīme un lielums ir pilnīgi noteikti, proti 1 gramekvivalents nes 96500 kulonus pozitīvās vai negatīvās elektrības (23, 24). Ja elektrolitiski disociējas NaCl molekula, kuņā Na ir pozitīvi vienvērtīgs un Cl negatīvi vienvērtīgs atoms, tad arī iona stāvoklī Na ir pozitīvi lādēts un Cl negatīvi lādēts ar to pašu elektrības daudzumu, kas šiem atomiem bija nedisociētā molekulā, tikai tagad šie lādiņi ir brīvi un elektrostatiski iedarbojas uz citiem elektriski lādētiem atomiem un atomu grupām. Rakstībā ionus apzīmē ar tiem pašiem simboliem kā atomus, pieliekot tiem klāt pa labi augšā elektriskā lādiņa zīmi + vai —, vai arī rakstīšanas ērtības labād punktu vai kommatu, piem., Na^+ vai Na' un Cl^- vai Cl' . Tāpat dara, ja lādiņi pieder veselai atomu grupai, piem., NH_4^+ vai NH_4' un SO_4^- vai SO_4'' .

Ja ionam ir vairāk lādiņu, tad lādiņa zīmi atkārtoti tik reizi, cik ir lādiņu, vai arī pirms lādiņa zīmes liek koeficientu, piem., Sn^{++++} jeb Sn^{++} , PO_4^{----} jeb PO_4^{3-} .

Šķīdumā vielas molekulas ir aplīpušas ar ūdens molekulām, tās ir hidratizētas; tāpat ioni, kas rodas molekulām sašķeļoties, ir hidratizēti. Ja reakciju nolīdzinājumos šo apstākli grib ņemt vērā, tad rakstībā pēc molekulas un ionu simboliem liek vārdu „aqua“ (ūdens).



Tas nozīmē, ka pirms disociācijas katra NaCl molekula bija ietīta ūdens molekulās, pēc disociācijas katrs ions ir ietīts ūdens molekulās. Parasti gan izteik bez ūdens apzīmēšanas, un molekulā neapzīmē arī lādiņus, bet tos piedomā klāt. Tad raksta vienkārši.

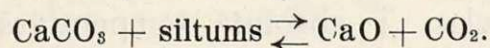
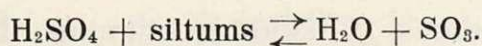
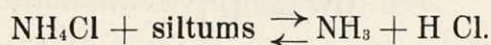


Tomēr arī šādā vienkāršotā rakstībā vienmēr jāpiedomā klāt, ka starp pretēji lādētiem ioniem atrodas ūdens molekulas, kas ar savām augstajām dielektriķa spējām samazina pievilkšanās spēku starp ioniem un kavē to atkalsavienošanos. Elektrolītiskās disociācijas reakcija ir apgriezeniska: kad ioni savā kustībā nonāk viens otra tuvumā, tie atkal savienojas un rada nedisociētu molekulu. Molekulas atkal disociējas u. t. t. Ūdens šķīdumā molekulas un ioni atrodas pastāvīgā kustībā, rašanās un saīšanās stāvoklī, kā saka, atrodas dinamiskā līdzsvara stāvoklī.

Disociācijas produkti — ioni nav iegūstami atsevišķi: tie vienmēr atrodas kopā tādā daudzumā, ka pozitīvo lādiņu skaits līdzinās negatīvo lādiņu skaitam. Ioni nav vielas, kas varētu patstāvīgi eksistēt. Ar to elektriskā disociācija atšķiras no termiskās disociācijas.

Termiskā disociācija.

35. §. Daudzas vielas, ja tās karsē pašas par sevi (ne šķīdumā!), saskaldās par vienkāršākām un atdziestot atkal veidojas no skaldīšanās produktiem. Šādu apgriezenisku reakciju, kas norit siltuma ietekmē, sauc par termisku disociāciju. Tās cēlonis ir siltums, kas pievienojas vielai un to sašķeļ. Disociācijas reakcija ir endotermiska: siltums pārvēršas par ķīmisko enerģiju; reakcija pretējā virzienā, kad radušās vielas atkal savienojas, ir eksotermiska.



Termiskā disociācijā radušās vielas var pastāvēt pašas par sevi, neatkarīgi viena no otras, jo tās nav elektriski lādētas; ar to termiskā disociācija atšķiras no elektrolītiskās, kas norit ūdens šķīdumā un rada elektriski lādētus ioni, kuri var pastāvēt tikai kopā ūdens šķīdumā. Vienas un tās pašas vielas, kas spēj disociēties

gan termiski, gan elektrolītiski, katrā disociācijā dod citādus produktus. Ammonija chlorīds, NH_4Cl , termiskā disociācijā dod elektriski neitrālas vielas — ammonjaku, NH_3 , un chlorūdeņradi, HCl , bet elektrolītiskā disociācijā elektriski lādētus ammonija ionu, NH_4^+ , un chlorionu, Cl^- . Tāpat sērskābe, H_2SO_4 , termiski saskaldā: par ūdeni, H_2O , un sēra trioksīdu, SO_3 , bet elektrolītiski par ūdeņraža ionu, H^+ , un sulfātionu, SO_4^{2-} .

Elektrolītu nenormālais osmotiskais spiediens.

36. §. Visi elektrolītu šķīdumi rāda daudz lielāku osmotisko spiedienu, nekā tam vajadzētu būt saskaņā ar šķīduma koncentrāciju. Tāpat viršanas punkta pacēlums un sasaldšanas punkta depresija elektrolītu šķīdumiem ir lielāki nekā tādas pašas molārās koncentrācijas neelektrolītu šķīdumiem. Tādēļ arī molekulsvari, ja tos noteic krioskopiski, ebullioskopiski vai no osmotiskā spiediena, elektrolītiem iznāk daudz mazāki, nekā tiem vajadzētu būt saskaņā ar savienojuma formulu.

Osmotiskais spiediens ir proporcionāls izšķīdinātās vielas koncentrācijai; koncentrācija šinī gadījumā ir jāsaprot kā vielas atsevišķu daļiņu skaits tilpuma vienībā. Ja viela ūdens šķīdumā elektrolītiski disociējas, tad daļiņu skaits tilpuma vienībā pieaug, tādēļ jāpieaug arī osmotiskajam spiedienam. Ja tilpuma vienībā ir izšķīdinātas 100 molekulas un 80 no tām saskaldās katra divās daļās (ionos), tad kopējais daļiņu skaits tilpuma vienībā ir $100 - 80 + 2 \times 80 = 180$. No 100 daļiņām iznāk 180, tādēļ arī osmotiskajam spiedienam vajaga palielināties 1,8 reiz. Ja litrā izšķīdina $\frac{1}{10}$ grammolekulas cukura (neelektrolīts), tad pie 0° osmotiskais spiediens ir 2,24 atmosfēras. Bet ja izšķīdina $\frac{1}{10}$ grammolekulas NaCl (elektrolīts), tad pie 0° var novērot osmotisko spiedienu 4,12 atmosfēras. Tādu pašu likumību var novērot pie viršanas punkta pacēluma un sasaldšanas punkta depresijas: arī šie lielumi mainās proporcionāli daļiņu skaitam tilpuma vienībā. Tādēļ no novērotā osmotiskā spiediena var aplēst izšķīdinātās vielas elektrolītiskās disociācijas pakāpi, kas labi sakrīt ar skaitļiem, kuŗi iegūti ar citām metodēm; un otrādi, no elektrolītiskās disociācijas pakāpes var aplēst šķīduma osmotisko spiedienu.

Neelektrolītu šķīdumos osmotiskā spiediena atkarība no izšķīdinātās vielas koncentrācijas un absolūtās temperatūras ir izteicama t. s. gāzes nolīdzinājumā

$$PV = RT,$$

kur P ir novērotais spiediens, V šķīduma tilpums, kuŗā atrodas 1 grammolekula izšķīdinātās vielas, T absolūtā temperatūra un R t. s. gāzes konstanta, kuŗas skaitliskais lielums ir atkarīgs no vienībām, kādās izteic P , V un T . Ja P mēri atmosfērās, V litros un T Celsija grādos, skaitot no absolūtās nulles, tad $R = 0,0821$, un $PV = 0,0821T$ litratmosfērām.

Elektrolītu šķīdumiem P ir palielināts, un tādēļ reizinājums PV ir lielāks par RT . Lai pielīdzinātu RT reizinājumam PV , tas jāpareizina ar kādu koeficientu i , kas vienmēr ir lielāks par 1, un tad dabū nolīdzinājumu

$$PV = iRT,$$

kas izsaka osmotiskā spiediena atkarību no koncentrācijas un absolūtās temperatūras elektrolītu šķīdumos. Koeficients i rāda, cik reiz osmotiskais spiediens elektrolītu šķīdumos ir lielāks par osmotisko spiedienu tādas pašas molekulārās koncentrācijas neelektrolītu šķīdumos, jeb cik reiz daļiņu skaits tilpuma vienībā elektrolītu šķīdumos ir lielāks par daļiņu skaitu tādas pašas molekulārās koncentrācijas neelektrolītu šķīdumos.

Piemērs. NaCl $\frac{1}{10}$ grammolekulas litrā pie 0° rāda osmotisko spiedienu $P = 4,12$ atm. Ja būtu izšķīdināta $\frac{1}{10}$ grammol. neelektrolīta, tad pie 0° osmotiskais spiediens būtu $2,24$ atm.; $i = \frac{4,12}{2,24} = 1,84$.

Koeficients i ir atkarīgs 1) no tā, cik ionos saskaldās elektrolīta molekula, un 2) no elektrolīta disociācijas pakāpes.

37. §. Disociācijas pakāpe. Par elektrolīta disociācijas pakāpi sauc skaitlisko attiecību starp vielas disociēto daļu un visu izšķīdinātās vielas daudzumu. Ja ir izšķīdinātas m molekulas, no tām ir disociētas n molekulas, tad disociācijas pakāpe $\alpha = \frac{n}{m}$; to parasti izteic procentos (simtdaļās) no izšķīdinātās vielas daudzuma. Piem., ja no 100 molekulām (1 vesela) disociētas ir 84, tad disociācijas pakāpe jeb grāds ir $\alpha = \frac{84}{100} = 0,86$ jeb 86%.

Koeficienta i atkarība no disociācijas grāda.

Ja šķīdumā ir m molekulas un no tām disociētas ir n molekulas, kas katra saskaldīta r daļās (ionos), tad kopējais daļiņu skaits šķīdumā ir $m - n + rn$ jeb $m + n(r - 1)$. Palielinātais (no disociācijas) osmotiskais spiediens tikreiz ir lielāks par normālo, ko var pielīdzināt 1 (koeficients pie RT , ja disociācijas nav), cik reiz daļiņu skaits elektrolītā ir lielāks par daļiņu skaitu m tādas pašas koncentrācijas neelektrolītā:

$$\frac{i}{1} = \frac{m + nr - n}{m}, \text{ jeb } i = \frac{m + n(r - 1)}{m} = 1 + \frac{n}{m}(r - 1).$$

Nemot vērā, ka $\frac{n}{m}$ ir disociācijas grāds α , dabū

$$i = 1 + \alpha(r - 1) \text{ un } \alpha = \frac{i - 1}{r - 1}.$$

No šiem nolīdzinājumiem var aplēst i , ja ir zināms α , un α , ja ir zināms i .

Piemēri. Ja elektrolīta molekulas, disociējoties, pārvēršas par 2 ioniem. kā, piem., NaCl, tad $r=2$. Decimolārs NaCl šķīdums pie 0° rāda osmotisko spiedienu 4,12 atm. 2,24 atm. vietā. Tad

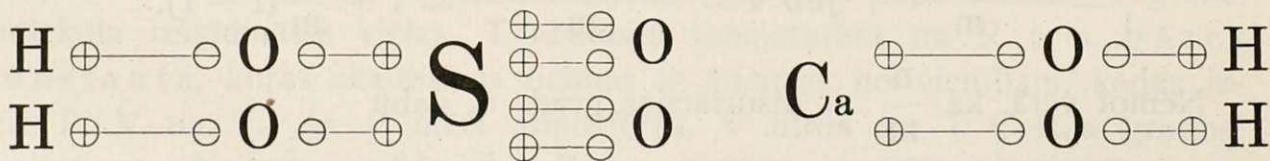
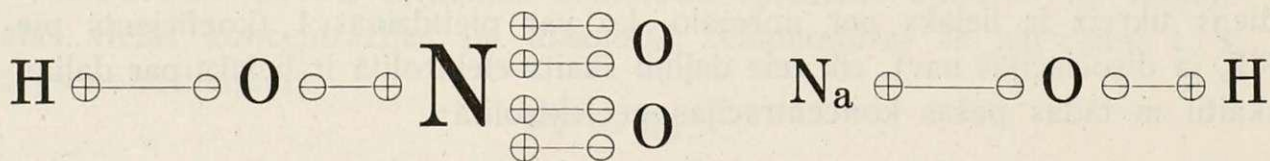
$$i = \frac{4,12}{2,24} = 1,84. \text{ Disociācijas pakāpe } \alpha = \frac{i-1}{r-1} = \\ = 1,84 - 1 = 0,84 \text{ jeb } 84\%.$$

Ja elektrolīta molekulas pārvēršas par 3 ioniem, tad $r=3$. Piem., $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Decinormāls ($1/20$ grammolekulas litrā) sērskābes šķīdums pie 0° rāda osmotisko spiedienu 2,46 atm. 1,12 atm. vietā, un $i = \frac{2,46}{1,12} = 2,20$. Disociācijas grāds $\alpha = \frac{i-1}{r-1} = \frac{2,20-1}{2} = \frac{1,20}{2} = 0,60$ jeb 60%.

Disociācijas grādu tagad nenoteic no osmotiskā spiediena, bet daudz ātrākā un ērtākā ceļā no šķīduma elektrovadspējas.

Skābes un bāzes jēdziens no elektrolītiskās disociācijas viedokļa.

38. §. Raksturīga īpašība visām skābēm ir tā, ka no skābes molekulas ūdens šķīdumā atšķējas ūdeņraža ions H^+ . Tas nozīmē, ka skābes molekulā nestiprā ionogēnā saitīņa atrodas starp ūdeņradi un molekulas pārējo daļu — anionu, ko citādi sauc par skābes radikālu. Tāpat no visām ūdenī šķīstošām bāzēm atšķējas hidroksilions OH^- . Bāzes molekulā ionogēnā saitīņa atrodas starp hidroksilgrupu un metālu. Simboliski to var attēlot struktūrformulā, velkot ionogēno saitīņu gaŗāku nekā citas saitīņas, jo pievilksnās spēks starp pretējiem lādiņiem ir pretēji proporcionāls attāluma kvadrātam:

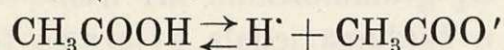
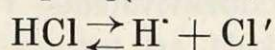
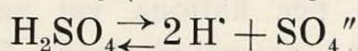
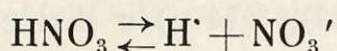


Skābes molekulas.

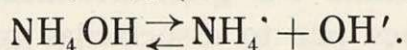
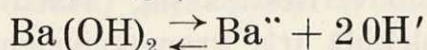
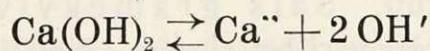
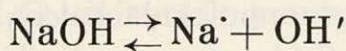
Bāzes molekulas.

No elektrolitiskās disociācijas viedokļa izriet šāds skābes un bāzes definējums. Par skābēm sauc vielas, kuņu molekulas sastāvā ir tāds ūdeņradis, kas ūdens šķīdumā var atšķēlties ūdeņraža iona veidā; par bāzēm sauc vielas, kuņu molekulas sastāvā ir tāda hidroksilgrupa, kas ūdens šķīdumā var atšķēlties hidroksiliona veidā.

Skābes:



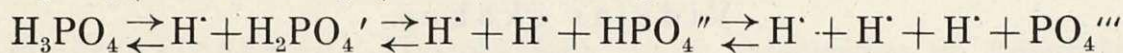
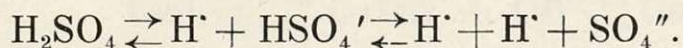
Bāzes:



Skābes.

39. §. Ikvienas skābes molekulā atrodas ūdeņradis. Ja skābe šķīst ūdenī, tad ūdeņraža atomi pa daļai atskaldās un pāriet ionu stāvoklī. Šie ūdeņraža ioni tad piešķir šķīdumam skābu garžu un krāso lakmusu sarkanu. Atskaldīto ūdeņraža atomu vietā skābes molekulā var ievest citus atomus vai atomu grupas ar pozitīviem lādiņiem. Tad rodas sāls. Piem., no HCl var iegūt NaCl, apmainot ūdeņraža ionu pret Na' ionu. Sālij vairs nav skāba garža; arī lakmusu tā nekrāso.

Visām skābēm raksturīgās kopējās reakcijas ir ūdeņraža iona reakcijas. Jo lielākā mērā kāda skābe ūdens šķīdumā ir disociēta, jo stiprāka (skābāka) tā ir. Ja skābes molekulā ir vairāki ūdeņraža atomi, kas var atšķēlties ūdeņraža ionu veidā, tad disociācija norit pakāpeniski: sākumā atšķēlas viens ūdeņraža ions, lielākā atšķaidījumā, otrs u. t. t.



Pirmās pakāpes disociācijas grāds ir daudzreiz lielāks nekā otrās un trešās pakāpes disociācijas grāds. Ja viens H' jau ir atskaldījies, tad negatīvi lādētais skābes atlikums ar lielāku spēku pievelk atlikušos H' atomus.

Disociācijas grāds, t. i. ionizētās daļas attiecība pret visu izšķīdinātās vielas daudzumu, ir atkarīgs ne tikai no elektrolīta ķīmiskās dabas, bet arī no šķīduma koncentrācijas. Tādēļ salīdzināšanai ņem ekvivalentus šķīdumus, kas satur 1 litrā šķīduma vienādu gramekvivalentu skaitu izšķīdušās vielas. Ja litrā šķīduma atrodas 1 gramekvivalents vielas, tad tādu šķīdumu sauc par normālu un apzīmē ar n, ja 2 gramekvivalenti, tad par divnormālu, 2n, ja $\frac{1}{10}$ gramekvivalenta, tad par decinormālu 0,1n. Skābes gramekvivalentu aplēš pēc to ūdeņražu atomu skaita, kas

no molekulas var atšķēties ionu veidā. Ja skābes molekulā ir divi tādi ūdeņraži, tad 1 grammolekula satur 2 gramekvivalentus, piem., H_2SO_4 grammolekulā jeb 98 gramos ir 2 gramekvivalenti, un 49 g sērskābes ir 1 gramekvivalents. Etiķskābes molekulā, CH_3COOH , ir 4 ūdeņraža atomi, bet tikai viens no tiem var atšķēties ionu veidā, tādēļ 1 grammolekulā etiķskābes (60 g) ir tikai 1 gramekvivalents. Bazes gramekvivalentu apļēš pēc to hidroksilgrupu skaita, kas no molekulas var atšķēties OH' ionu veidā. 1 grammolekulā nātrija hidroksida, $NaOH$, (40 g) ir viens gramekvivalents, 1 grammolekulā kalcija hidroksida, $Ca(OH)_2$, (74 g) ir divi gramekvivalenti. Sāls gramekvivalentus apļēš pēc kationa vai aniona lādiņu jeb vērtību skaita. $NaCl$ grammolekulā ir 1 gramekvivalents, $FeCl_3$ grammolekulā trīs gramekvivalenti, Na_3PO_4 grammolekulā arī trīs.

Skābes pēc to disociācijas grada 0,1n šķīdumā iedala stiprās (disociētas vairāk par 50%), vidējās (no 1—50%) un vājās (mazāk par 1%).

Stiprās skābes.

	disoc. gr. %		disoc. gr. %
HI jodūdeņraža skābe	95	HCNS rodanūdeņraža skābe *)	
HBr bromūdeņraža skābe	94	$H_4[Fe(CN)_6]$ ferrocianūdeņraža skābe *)	
HCl chlorūdeņraža skābe	93	$H_3[Fe(CN)_6]$ ferricianūdeņraža skābe *)	
$HClO_4$ chlorpārskābe	93	$H_2[SiF_6]$ silicijfluorūdeņraža skābe. 76.	
$HMnO_4$ manganpārskābe	93	$H[BF_4]$ borfluorūdeņraža skābe *).	
HNO_3 slāpekļskābe	93		
$HClO_3$ chlorskābe	91		
$HBrO_3$ bromskābe	87		
HJO_3 jodskābe	70		
H_2SO_4 sērskābe	60		

Vidējās skābes.

	disoc. gr. %		disoc. gr. %
H_2CrO_4 chromskābe	ap 45	H_3AsO_4 arsenskābe	11
$H_2Cr_2O_7$ dichromskābe	ap 45	HF fluorūdeņraža skābe	10
H_5JO_6 **) jodpārskābe	36	$[H_2S_2O_3]$ *) tiosērskābe	—
H_2SO_3 sērpaskābe	33	HNO_2 slāpekļpaskābe	6,5
$H_2C_2O_4$ skābeņskābe	31	HCOOH skudrskābe	4,5
$H_2C_4H_4O_6$ vīnskābe	13	CH_3COOH etiķskābe	1,3
H_3PO_4 fosforskābe	12		

*) Dažām skābēm ir apgrūtināta disociācijas grada noteikšana, jo tās sadalās. Par to stiprumu spriež no sāļu hidrolīzes grada (77).

**) Aplēsta kā vienbaziska skābe.

Vājās skābes.

	disoc. gr. ‰		disoc. gr. ‰
H ₂ CO ₃ ogļskābe	0,12	H ₂ SiO ₃ silīcij- jeb kramskābe	loti mazs
H ₂ S sērūdeņraža skābe	0,01	HSbO ₃ antimonskābe	
HClO chlorapaskābe	0,03	H ₂ SnO ₃ alvskābe	
H ₃ AsO ₃ *) arsenpaskābe	0,008	H ₂ PbO ₃ svinskābe	
HCN cianūdeņraža skābe	0,007	H ₂ MnO ₃ manganpaskābe	
H ₃ BO ₃ *) borskābe	0,007	H ₂ O ₂ ūdeņraža peroksids	

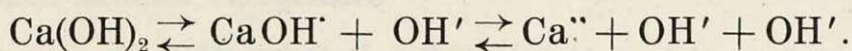
Vajām skābēm (un tāpat arī vajām bazēm) pieskaitāmi amfoterie hidroksīdi:

Zn(OH) ₂ cinka hidroksīds,	Al(OH) ₃ alumīnija hidroksīds,
Sn(OH) ₂ stannohidroksīds,	Pb(OH) ₂ svina hidroksīds,
Sb(OH) ₃ antimona hidroksīds,	Cr(OH) ₃ chroma hidroksīds.

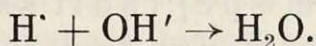
Bazes.

40. §. Bazes molekulā atrodas viena vai vairākas hidroksilgrupas, kas ūdens šķīdumā var atšķēties hidroksilionu, OH' veidā. Hidroksilions pārvērš sarkano lakmusu zilā krāsā. Visām bazēm kopējās īpašības ir hidroksiliona īpašības. Bazes galvenā kārtā ir pozitīvo elementu metālu hidroksīdi. Nātrija un kalija hidroksīdu šķīdumus ūdenī sauc par sārmjiem.

Ja bazes molekulā ir vairākas hidroksilgrupas, kas var atšķēties OH' ionu veidā, tad disociācija notiek pakāpeniski.



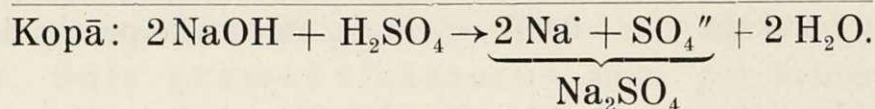
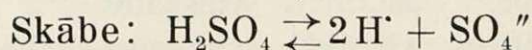
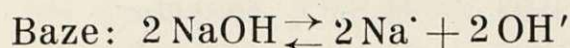
Neitralizēšana. Hidroksilioni tiecas savienoties ar ūdeņraža ioniem par nedisociētu ūdeni. Ja šķīdumā ievie ekvivalentus daudzumus bazes un skābes, tad arī hidroksilioni un ūdeņraža ioni ir ekvivalentā daudzumā, t. i. katram OH' ionam atbilst viens H' ions; tie savienojas par nedisociētu ūdeni:



Tādā gadījumā nepaliek pāri ne hidroksilioni, ne ūdeņraža ioni. Tāds šķīdums nepārvērš ne sarkanu lakmusu par zilu, ne zilu lakmusu par sarkanu. Šķīdumā tomēr atrodas ioni: bazes kations, ar kuņu bija savienots hidroksilions, un skābes anions, ar kuņu bija saistīts ūdeņraža ions.

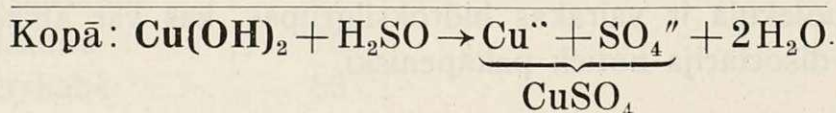
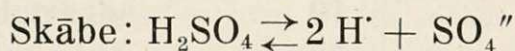
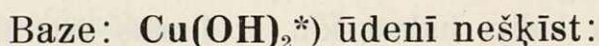
*) Aplēsta kā vienbaziska skābe.

Tādu šķīdumu, kuŗā gan varbūt ir kationi un anioni, bet kuŗā nav ne hidroksilionu, ne ūdeņraža ionu un kas neiedarbojas uz lakmusu, sauc par neitrālu. (Tuvāk par šo jautājumu sk. 76.) Skābes un bāzes savstarpēju iedarbību var izteikt ar šādiem nolidzinājumiem:



Reakcija $2\text{H}^{\cdot} + 2\text{OH}^{\cdot}$ notiek tūlī, tiklīdz sajaucas skābe ar bāzi: tā ir bāzes un skābes savstarpēja neitralizēšanās. Kad tas ir noticis, šķīdumā vēl arvienu ir brīvi $2\text{Na}^{\cdot} + \text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ ioni. Tie savienojas un rada sāli tikai tad, kad šķīdums izgaro un rodas cietā viela Na_2SO_4 . Parasti tomēr saka, ka, neitralizējot skābi ar bāzi, dabū sāli. Jo tāds pats stāvoklis rastos, ja tīrā ūdenī izšķīdinātu cietu sāli Na_2SO_4 , kuŗa tad elektrolītiski disociētos un dotu $2\text{Na}^{\cdot} + \text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ ionus.

Šo bāzes īpašību — neitralizēt ūdeņraža ionus — var izmantot bāzes definēšanai tos gadījumos, kad bāze nešķīst ūdenī vai arī šķīst tik mazā mērā, ka hidroksilioni praktiski nav novērojami. Tādas ļoti vājas bāzes šķīst skābēs: ūdeņraža ioni tiek neitralizēti, un rodas sāls.



Bāzei šķīstot, notiek reakcija starp cietu vielu un ūdeņraža ioniem: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^{\cdot} \rightarrow \text{Cu}^{\cdot\cdot} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Sāls CuSO_4 rodas vēlāk, kad šķīdums izgaro. Šāds sāls šķīdums ūdenī gan nerāda pilnīgi neitrālu, bet vāji skābu reakciju, jo vāja bāze nespēj pilnīgi neitralizēt stipru skābi. Tāpat arī vāja skābe nespēj pilnīgi neitralizēt stipru bāzi. (Sk. hidrolīze, 77.) Uz skābes un bāzes savstarpējas iedarbības pamata skābes var raksturot par vielām, kas ar bāzēm spēj radīt sāli, un otrādi — bāzes par vielām, kas ar skābēm var radīt sāli, pie kam rodas arī ūdens.

Bāzes molekulā, atkarībā no bāzes individuālās dabas, hidroksilions ir ciešāk vai vājāk saistīts. Tādēļ dažādām bāzēm ir dažāds disociācijas grāds. Bāzes, kam 0,1 n šķīdumā disociācijas grāds ir pāri par 50%, pie-

*) Ar trekniem burtiem iespējama formula apzīmē cietu vielu.

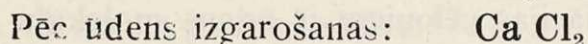
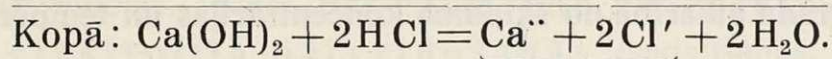
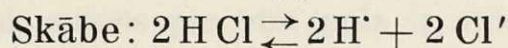
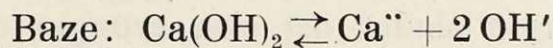
der pie stiprām, no 1—50% pie vidējām, un mazāk par 1% pie vājām bāzēm. Stipras bāzes ir alkaliju hidroksīdi (sārmi) un sārmzemju metālu hidroksīdi.

Stiprās bāzes.		Vidējās bāzes.	
	disoc. gr. %		disoc. gr. %
CsOH cezija hidroksīds	>92	Ag ₂ O sudraba oksīds	39
RbOH rubīdija hidroksīds	>92	NH ₄ OH amonija hidroksīds	1,4
KOH kalija hidroksīds	92		
NaOH nātrija hidroksīds	90		
LiOH litija hidroksīds	86		
Tl(OH) tallohidroksīds	80		
Ba(OH) ₂ barija hidroksīds	81		
Sr(OH) ₂ stroncija hidroks.	>72		
Ca(OH) ₂ kalcija hidroksīds	>72		

Pie vājām bāzēm pieskaitāmi visu citu metālu oksīdi un hidroksīdi, kas nešķīst ūdenī, bet šķīst skābēs un rada sāli. Ja vienam metālam ir vairāki baziski hidroksīdi, tad augstākā oksidācijas pakāpe ir vājāka bāze nekā zemākā. Fe(OH)₃ ir vājāka bāze nekā Fe(OH)₂. Pie vājām bāzēm pieder arī visi amfoterie hidroksīdi (39).

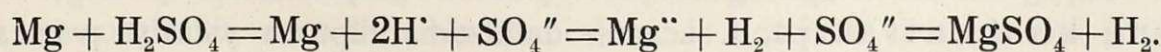
Sālis.

41. §. Sālis rodas no skābes un bāzes savstarpējas neitralizēšanās. Skābes ūdeņraža ions savienojas ar bāzes hidroksiljonu par ūdeni, bet skābes anions ar bāzes kationu veido sāli:



Ja bāze ūdenī nešķīst, bet šķīst skābēs, tad vispirms no metāla oksīda vai hidroksīda un skābes ūdeņraža joniem veidojas sāls kations, kas tad savienojas ar skābes anionu par sāli. $\text{ZnO} + 2 \text{HNO}_3 = \text{ZnO} + 2 \text{H}' + 2 \text{NO}_3' = \text{Zn}'' + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_3' = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$

Sāls var rasties arī, ja metāls izspiež ūdeņradi no skābes un stājas tā vietā.



Sālis var uzskatīt par skābēm, kuņās ūdeņradis ir apmainīts pret kādu metālu vai kādu pozitīvu atomu grupu, vai arī par bāzēm, kam hidroksilgrupa apmainīta pret skābes anionu. Tādēļ visām sāļīm nestiprā ionogēnā saitiņa atrodas starp kationu, kas nācis no bāzes, un anionu, kas nācis no skābes.

Sāļu disociācijas grāds galvenā kārtā atkarājas no kationa un aniona lādiņu skaita, mazāk no ionu dabas. Vai sāls cēlusies no stipras vai vājas skābes resp. bāzes, tam še nav nozīmes. NaCl un $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ — abi ūdens šķīdumā ir disociēti vienādā mērā, kaut gan pirmā sāls ir cēlusies no stipras skābes un stipras bāzes, bet otrā no vidējas skābes un vidējas bāzes. Sāļu disociācijā valda šāda likumība. Ja sāls sastāv no vienvērtīga kationa un vienvērtīga aniona, tad 0,1n šķīdumā tā ir disociēta 86%; ja sastāv no divvērtīga kationa un vienvērtīga aniona, vai divvērtīga aniona un vienvērtīga kationa, tad tā ir disociēta 72%; ja no divvērtīga kationa un divvērtīga aniona, tad disociācijas grāds ir 45%. Sālis, kas satur trīsvērtīgus ionus, ir disociētas vēl mazāk, tomēr to disociācijas grāds 0,1n šķīdumos ir lielāks par 10%. Visumā var teikt, ka 0,1n šķīdumos sālis ir stipri vai vidēji disociētas. Schematiski sāļu disociāciju 0,1n šķīdumos var attēlot, apzīmējot kationu ar K un anionu ar A.

- | | | |
|---------------------------------------|---|-----|
| 1) $\text{K}^+ + \text{A}^-$ kā | NaCl, NH_4NO_3 , KCN, KMnO_4 | 86% |
| 2) $\text{K}^{2+} + 2\text{A}^-$ kā | CaCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | 72% |
| 3) $2\text{K}^+ + \text{A}^{2-}$ kā | $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2SO_4 , K_2CO_3 | 72% |
| 4) $\text{K}^{2+} + \text{A}^{2-}$ kā | CuSO_4 , CaCrO_4 , MgSO_4 | 45% |

Vāji disociētas sālis sastopamas kā rets izņēmums: tādas ir HgCl_2 — 0,01% un $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nemaz nav disociēta. Izņēmums ir arī daudzas kadmija sālis, kas ir disociētas mazāk nekā tas atbilst formulai, piem., CdCl_2 tikai 47%, vajadzētu būt 72%.

Disociācijas grāda atkarība no šķīduma koncentrācijas un temperatūras.

42. §. Viens no disociācijas cēloņiem ir ūdens molekulu iedarbība uz izšķīdināto vielu. Viegli saprotams, ka lielākā ūdens daudzumā viens un tas pats izšķīdinātās vielas daudzums ir vairāk disociēts. Atšķaidītākā šķīdumā ioni atrodas tālāk viens no otra un tiem ir grūtāk savienoties. Koncentrētos šķīdumos disociācijas grāds ir mazāks nekā atšķaidītos. Ja šķīdumu atšķaida ar ūdeni, tad disociācijas grāds pamazām pieaug. Ļoti atšķaidītos šķīdumos (apm. 0,001 normālos) gandrīz visas sālis un stiprās un vidējās bāzes ir pilnīgi (100%) disociētas.

Lai gan disociācijas grāds ar šķīdumu atšķaidīšanos pieaug, tomēr ionu koncentrācija, t. i. ionu daudzums tilpuma vienībā pamazi-

nā s. Divnormāla slāpekļskābe, kuņas disociācijas grāds ir 68%, vienā litrā šķīduma satur $2 \times 1 \times 0,68 = 1,36$ g H⁺ ionu, bet decinormāla, kuņas disociācijas grāds ir 93%, tikai $0,1 \times 1 \times 0,93 = 0,093$ g H⁺ ionu.

No šķīduma temperatūras disociācijas grāds ir atkarīgs mazā mērā. Pie sālīm un dažām skābēm (H₃PO₄, CH₂ClCOOH, H₂F₂) ar temperatūras celšanos līdz 100° ir novērojama disociācijas grāda pamazināšanās par dažām simtdaļām. Pie citām skābēm (H₃AsO₄, H₃BO₃, HCN, CH₃COOH, H₂CO₃) ar temperatūras celšanos mazā mērā pieaug arī disociācijas grāds. Visumā var teikt, ka šķīduma temperatūras maiņa manāmi neietekmē elektrolītu disociācijas grādu. Izņēmums ir tikai ūdens, kuņa disociācijas grāds ar temperatūras maiņu no 0°—100° palielinās 22 reiz. Sk. 76.

Lai gan disociācijas grāds ar temperatūras celšanos manāmi nemainās, tomēr elektrolītu šķīdumi karstumā reaģē daudz ātrāk un vada elektrību labāk nekā aukstā. Tas ceļas no tam, ka karstos šķīdumos ioni pārvietojas daudz ātrāk nekā aukstos.

Elektrolīze.

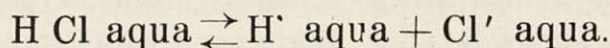
43. §. Elektrības vadītājus iedala 2 klasēs. Pirmās klases vadītāji ir metāli un arī nemetāls grafitis. Elektriskā strāva (negatīvo elektronu plūsma) pārvietojas pa pirmās klases vadītājiem ar lielu ātrumu. Pats vadītājs pie tam ķīmiski nepārmainās.

Otrās klases vadītāji ir elektrolīti. Elektrolītos elektriskā strāva pārvietojas kopā ar vielas daļiņām — ioniem. Ionu pārvietošanās ātrums ir niecīgs: tikai dažas tūkstošdaļas milimetra sekundē, ja potenciāla kritums uz 1 cm ir 1 volts. Kad ioni nonāk pie elektrodiem, kur nobeidzas un sākas pirmās klases vadītāji, tad notiek ķīmiska reakcija: anions atdod savus brīvos elektronus pozitīvajam polam jeb anodam, katons tai pašā laikā sprīdī saņem no negatīvā pola jeb katoda negatīvos elektronus tādā pašā daudzumā, cik anions pie otra pola ir atdevis. Otrās klases vadītājs pie tam ķīmiski pārveidojas. Šādu procesu, kur no elektriskās strāvas notiek elektrolīta pārveidošanās (sadališanās, oksidēšanās, reducēšanās u. c.) sauc par elektrolīzi.

Elektrolīta sadališanās elektriskās strāvas ietekmē notiek uz reizi divās vietās: pie negatīvā elektroda jeb katoda un pie pozitīvā elektroda jeb anoda. Abas šīs vietas var atrasties tālu nost viena no otras, pat dažādos traukos, ja tikai šie trauki ir savienoti ar kādu elektrolītu, pa kuņu var pārvietoties strāvas pārnēsēji ioni. Tiklīdz kā caur elektrolītu sāk plūst strāva, ioni, kas pirms tam atradās nekārtīgā molekulārā kustībā, nokļūdami elektriskā laukā starp pozitīvo un negatīvo polu, sāk kustēties noteiktā virzienā: kationi virzās uz negatīvo polu, katodu, anioni tāpat uz pozitīvo polu, anodu. No šās ceļošanas noteiktā virzienā ioni ir da-

būjuši savu nosaukumu, kas tulkojumā nozīmē „ceļotāji“. Pieskaroties elektrodēm, ioni neitralizējas un ķīmiski pārveidojas. Tādā kārtā vienā laikā norit divas reakcijas divās dažādās vietās: pie katoda un pie anoda. Abās reakcijās ķīmiski pārvērtais vielu daudzums ir savstarpīgi līdzvērtīgs (abās vietās vienā un tai pašā laikā sprīdi pārvēršas vienāds gramekvivalentu skaits), jo caur abiem elektrodēm plūst viena un tā pati elektriskā strāva.

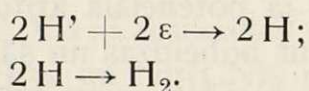
Ūdens šķīdumā chlorūdeņradis, HCl, elektrolītiski disociējas.



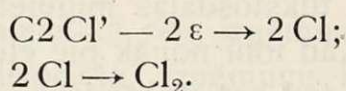
HCl molekulas hidratizējoties saskaldās un veido hidratizētus H^+ un Cl^- ioni. Tiklab ioni kā nedisociētās molekulas, kopā ar tiem aplīpušām ūdens molekulām, piedalās visas šķīduma masas molekulārā kustībā visos iespējamajos virzienos. Ja traukā iegremdē divus elektrodus, kas ir savienoti ar akumulātoru pozitīvo un negatīvo polu, tad starp abiem elektrodēm izveidojas elektriskais lauks. Pozitīvais pols pievelk negatīvi lādētos Cl^- ioni, negatīvais pols pievelk pozitīvi lādētos H^+ ioni. Tādēļ visi ioni, tiklīdz kā strāva ir ieslēgta, sāk kustēties noteiktā virzienā. Pozitīvie H^+ ioni plūst lēnā gaitā uz katodu, negatīvie Cl^- ioni uz anodu.

Apzīmējot ar ϵ brīvus elektronus, kas pa metāla vadu plūst uz elektrolītu vai prom no tā, ķīmiskās reakcijas pie abiem elektrodēm var izteikt ar šādiem nolīdzinājumiem.

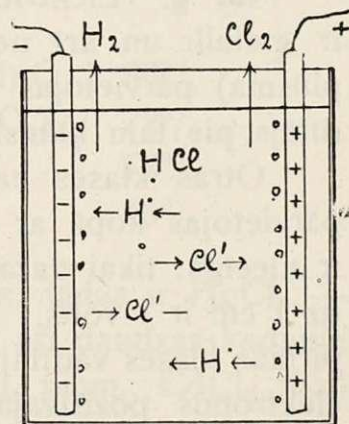
Pie katoda



Pie anoda

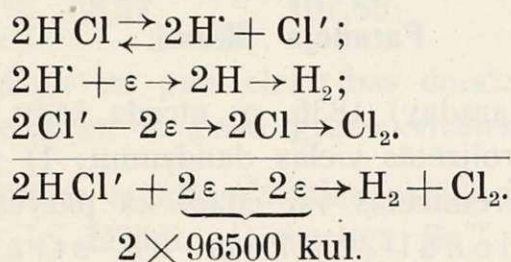


Pieskardamies katodam, H^+ ions dabū 1 brīvu elektronu ϵ , kas neitralizē H^+ iona pozitīvo lādiņu un pārvērš ionu par brīvu, nesaistītu atomu. Ūdeņraža atomi brīvā veidā nepastāv; tie saķēras kopā pa divi un veido molekulu H_2 . Molekulu veidā gāze H_2 mazos burbuliņos atdalās gar katodu un izplūst gaisā. Pie anoda notiek pretējs process. Kad negatīvie Cl^- ioni piesaķēras pozitīvi lādētam anodam, anods norauj tiem negatīvos lādiņus un aizvada tos uz akumulātoru. No lādiņiem atbrīvotie Cl^- ioni pārvēršas par brīviem Cl atomiem, kas pa divi saķēras kopā un burbuliņu veidā gar anodu izplūst gaisā. Elektrolīzes procesā katods pievada elektrolītam negatīvo elektronu plūsmu: pie katoda šie elektroni ķīmiski reaģē ar kationiem un tos pārveido. Tai pašā laikā anods, ķīmiski pārveidojams anionus, atņem elektrolītam tādu pašu daudzumu elektronu un aizvada tos uz akumulātoru. No tā redzams, ka negatīvie elektroni reakcijā piedalās kā viela, kā reagents.

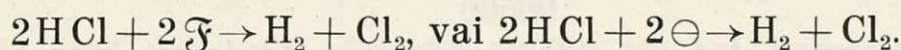


9. zīm.

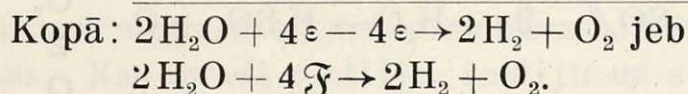
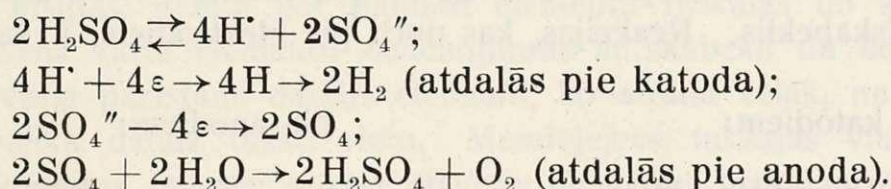
Lai atdalītu 1 gramatomu ūdeņraža (1,008 g jeb 1 gramekvivalents), caur elektrolītu jālaiž 96500 kulonu elektrības. Ja strāvas stiprums būtu 1 ampers, tad vajadzētu elektrolizēt 96500 sekundes. Tai pašā laikā tā pati strāva pie anoda atdalītu arī 1 gramekvivalentu jeb 35,46 g hlora. Visu procesu, apvienojot abas reakcijas vienā, var izteikt šādos nolīdzinājumos:



Izteiksmi $+ 2e^- - 2e^-$ nevar pielīdzināt nullei, jo tā te simbolizē noteikta elektronu daudzuma pievadīšanu elektrolītam pa katodu un tikpat liela citu elektronu daudzuma aizvadīšanu no elektrolīta pa anodu: reakcija norit uz reizi divās dažādās vietās. Skaitli 96500 kulonu, ko nes gramekvivalents vielas, sauc par faradeju un apzīmē ar \mathcal{F} vai \ominus . Tādā gadījumā HCl elektrolīzes reakciju raksta tā:



Ja elektrolīzes reakcijā rodas vielas, kas ķīmiski iedarbojas ar ūdeni vai citā ūdenī izšķīdinātām vielām, tad notiek otrējās jeb sekundārās reakcijas, kas kvantitatīvi atbilst elektrolītiski neitralizētiem ionu daudzumiem pie katoda un anoda. Ja elektrolizē sērskābes šķīdumu, tad pie negatīvā pola neitralizējas ūdeņraža ioni un atdalās H_2 gāze. Pie pozitīvā pola sulfāti, SO_4^{2-} , zaudē savus brīvos elektronus, kas pa vadu aiztek uz akumulatoru. Grupa SO_4 bez elektroniem nevar pastāvēt: tā sairst, atdalot skābekli, un ar ūdeni reģenerē sērskābi tādā pašā daudzumā, cik elektrolīzes procesā ir sadalīts. Koprezultātā sadalās ūdens.



Ja par elektrolītu būtu nātrija sulfāts, Na_2SO_4 , tad pie pozitīvā pola, kur vajadzētu atdalīties metāliskam nātrijam, notiktu sekundāra reakcija: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$, kuŗas rezultātā atdalītos ūdeņradis, bet šķīdumā pie katoda rastos NaOH; tai pašā laikā pie anoda no neitralizētiem sulfātiem un ūdens rastos sērskābe. Tādā kārtā no sāls elektrolīzes pie katoda rodas bāze, pie anoda skābe.

Šo apstākli izmanto vada pola uzzināšanai. Saslapinātam lakmusa papīritim pieskaņas ar abiem vadiem reizē: strāva tad plūst caur mitro papīriti, kuņā mazā daudzumā atrodas sālis. Pie negatīvā pola parādās zils, pie pozitīvā sarkans plankums.

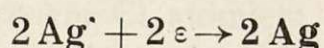
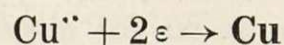
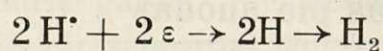
Faradeja likumi.

44. §. Faradejs (Faraday) 1836. g. atrada šādu sakaru starp strāvas stiprumu, laiku un elektrolizētās vielas daudzumu: 1) pie elektrodēm atdalītās (oksidētās, reducētās vai citādi kā pārvērstās) vielas daudzumi ir proporcionāli laikam un strāvas stiprumam; 2) vielu daudzumi, kas reaģē ar vienu un to pašu elektrības daudzumu, ir proporcionāli šo vielu ekvivalentsvaram.

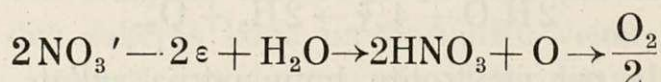
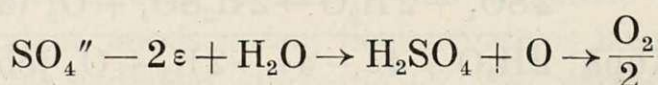
Ja caur elektrolītu plūst 1 amp. stipra strāva, tad katrā sekundē darbojas 1 kulons, stundā 3600 kulonu. Viena gramekvivalenta, piem., 1,008 g ūdeņraža atdalīšanai ir vajadzīgi 96500 kuloni, Vienā stundā atdalītā ūdeņraža daudzums tad ir $1,008 \times \frac{3600}{96500} = 37,59$ mg. Ja strāvas stiprums būtu bijis 2 amperi, tad arī atdalītā ūdeņraža daudzums būtu bijis divreiz lielāks, ja 3 amperi, tad trīsreiz lielāks. Otrai elektriskās enerģijas komponentei — spriegumam (voltiem) te nav nozīmes. Tāpat divreiz ilgākā laikā, ja nemainās strāvas stiprums, atdalās divreiz vairāk vielas, trīsreiz ilgākā — trīsreiz vairāk u. t. t.

Ja saslēdz virknē vairākus elektrolīzes aparātus ar dažādiem elektrolītiem tā, kā strāva, kas iet caur pirmo aparātu, iet arī caur otro un trešo, tad vienā un tai pašā laikā sprīdī ar visiem trim elektrolītiem reaģē viens un tas pats elektrības daudzums. Ja par elektrolītiem ir H_2SO_4 , $CuSO_4$ un $AgNO_3$, tad pie katodiem atdalās H_2 , Cu un Ag , bet pie anodiem visos trijos elektrolītos atdalās skābeklis. Reakcijas, kas norit pie elektrodēm, ir šādas:

pie katodiem:



pie anodiem:



Visos trijos aparātos pie anodiem atdalās skābeklis vienādā daudzumā. Tam tā arī vajaga būt, jo caur visiem trim aparātiem iet viens un tas pats elektrības daudzums. Pie katodiem atdalītās vielas H_2 , Cu un Ag ir dažādā svarā. Šo svaru attiecības savā starpā un pret skābekļa

svaru, kas atdalīties vienā aparātā, ir proporcionāli to gramekvivalentu svāriem, proti:

$$\text{H}_2 \text{ svārs} : \text{Cu svārs} : \text{Ag svārs} : \text{O}_2 \text{ svārs} = \frac{1,008}{1} : \frac{63,57}{2} : \frac{107,88}{1} : \frac{16,000}{2}$$

jeb $\frac{\text{H}_2 \text{ svārs}}{1,008} = \frac{\text{Cu svārs}}{1/2 \cdot 63,57} = \frac{\text{Ag svārs}}{107,88} = \frac{\text{O}_2 \text{ svārs}}{1/2 \cdot 16,000}$.

Tas nozīmē, ka viens un tas pats elektrības daudzums atdala no visiem elektrolītiem vienu un to pašu gramekvivalentu skaitu.

Ja kādam elementam ir iōni dažādās oksidācijas pakāpēs, tad arī šo iōnu gramekvivalenti ir dažādi. Divvērtīgā Sn^{2+} iōna gramekvivalents ir $\frac{118,7}{2} = 59,35$ g, bet četrvērtīgā Sn^{4+} $\frac{118,7}{4} = 29,675$ g. Viens un tas pats elektrības daudzums atdala no divvērtīgā Sn^{2+} pēc svāra divreiz vairāk Sn nekā no četrvērtīgā Sn^{4+} .

VII. Elementu periodiskā sistēma

45. §. Vēsture. Ja elementus sakārto rindā pēc to atomsvāra, sākot ar visvieglāko, ūdeņradi, un beidzot ar vissmagāko, urānu, tad var novērot, ka elementi ar līdzīgām īpašībām periodiski atkārtojas pēc noteikta elementu skaita. Jau Ņūlendss (Newlands) 1864. g. aizrādīja, ka elementi ar līdzīgām īpašībām atkārtojas pēc 8 elementiem. Dažus gadus vēlāk L. Meijers (1868.) un I. D. Mendelejevs (1869.), neatkarīgi viens no otra, publicēja elementu periodisko sistēmu, kur visi elementi bija sakārtoti 8 grupās, ņemot par pamatu elementu fizikālās un ķīmiskās īpašības, galvenā kārtā elementu savienojumus ar skābekli un ūdeņradi. Tāreiz vēl nebija pazīstami daudzi elementi, ko atrada vēlāk, un periodiskajā sistēmā palika daudz tukšu vietu. Mendelejevs tukšajās vietās pareģoja jaunus elementus un pēc apkārt stāvošo elementu īpašībām mēģināja noteikt vēl neatrasto elementu atomsvāru, blīvumu un dažu savienojumu īpašības. Kad atrada galliju, indiju un skāndiju, izrādījās, ka Mendelejeva pareģojumi bija attaisnojušies. Vēlākos laikos periodiskā sistēma vairākkārt ir papildināta un pārkārtota, sevišķi pēc cēlgāzu atrašanas. Tāgad elementu simboliem periodiskajā sistēmā kopā ar atomsvāru vēl pievieno vietas numuru jeb kārtības skaitli (tā nozīme būs apcerēta vēlāk); bet pamatā tomēr paliek tie paši vecie principi. Tabulu sk. grāmatas beigās.

46. §. Vadītāji principi. Elementu periodiskās sistēmas tabulu sastādot, ņem vērā elementu augstāko vērtību attiecībā pret skābekli. Vienvērtīgie elementi ir ievietoti pirmajā grupā, divvērtīgie otrajā, trīsvērtīgie trešajā u. t. t. un beidzot astoņvērtīgie astotajā grupā. Grupas numurs sakrīt ar elementa augstāko vērtību savienojumā ar skābekli. Šo principu gan nav iespējams viscaur ievērot. VII grupā elements fluors nerada septiņvērtīgus savienojumus ar skābekli, bromam augstākā vērtība savienojumā ar skābekli ir 5 (bromātos), un no astotās grupas metalliem tikai rutenijs un osmijs ir astoņvērtīgi, bet pārējie ir tikai sešvērtīgi, četrvērtīgi vai trīsvērtīgi. Tomēr pēc citām pazīmēm fluors un broms ir ievietojami septītajā grupā, un arī astotās grupas metalliem nav citur labākas vietas kā tur, kur tie tagad atrodas.

Otrs vadītājs princips, sākot ar IV grupu, ir elementu vērtība savienojumos ar ūdeņradi. Ar ūdeņradi gan nesavienojas visi elementi, tikai daži, tomēr šos savienojumos ir saskatāma stingra likumība. Ceturtās grupas elementi savienojumos ar ūdeņradi ir četrvērtīgi, piektās trīsvērtīgi, sestās divvērtīgi, septītās vienvērtīgi, bet astotās grupas elementi ar ūdeņradi noteiktus savienojumus nerada. Ja no skaitļa 8 atņem grupas numuru, tad dabū elementa vērtību savienojumā ar ūdeņradi, vai arī, ja saskaita elementa vērtības skaitli attiecībā pret skābekli ar tā paša elementa vērtības skaitli attiecībā pret ūdeņradi, tad (neņemot vērā vērtības zīmi!) dabū skaitli 8. Sērs savienojumā SO_3 ir sešvērtīgs, savienojumā H_2S — divvērtīgs; $6+2=8$. Uz šā pamata fluors un broms, kas attiecībā pret ūdeņradi ir vienvērtīgi, jāievieto septītajā grupā, bet skābeklis kā divvērtīgs sestajā. I, II un III grupas elementiem šī likumība neder; pēc jaunākā laika teorijām tam tā arī vajaga būt. (Kossela teorija, sk. turpmāk.)

Katrā periodiskās sistēmas grupā vēl ir divas apakšgrupas a un b, jo vienas grupas elementi izveido it kā divas atsevišķas saimes, kur katrai ir citādas raksturīgās īpašības. Tā pirmās grupas sārnu metalli Li, Na, K, Rb un Cs nemaz nav līdzīgi smagajiem metalliem Cu, Ag un Au. Sārnu metallu oksīdi šķīst ūdenī un veido visstiprākās bāzes, turpretī Cu un Au oksīdi ūdenī nešķīst, bet Ag oksīds šķīst mazā mērā. Tāpat arī citās grupās ir vērojama zināma izšķirība starp a un b apakšgrupu elementiem. Vislielāka šī izšķirība ir astotajā grupā, vismazāka IV grupā.

Cēlgāzes, kas ķīmiski nesavienojas ne ar vienu elementu, agrāk iedalīja atsevišķā nullgrupā. Tagad šos elementus ievieto astotajā grupā. Ja elementus novieto rindā pēc kārtības skaitļiem, tad cēlgāzes katreiz iekrīt starp kādu VII un kādu I grupas elementu. Cēlgāzes tā tad ir it kā pāreja no VII uz I grupu. Pēc Kossel'a teorijas (52) iznāk, ka cēlgāzes ir VIII grupas galvenā apakšgrupa.

Periodiskā sistēmā elementi bez tam ir iedalīti 7 periodos, kas sakārtoti 10 horizontālās rindās. Katrs periods sākas ar sārnu metallu

un nobeidzas ar cēlgāzi. Pirmais periods un pirmā rinda nav pilni: tur ir tikai 2 elementi H un He, pie kam ūdeņradi tagad ievieto VII grupā virs halogēniem un tieši pirms helija. Otrajā periodā no Li līdz Ne ir astoņi elementi, kas aizņem 2. rindu, un trešajā periodā no Na līdz Ar arī ir 8 elementi, kas aizņem 3. rindu. Tos sauc par īsajiem periodiem. Abos periodos grupās atrodas viens virs otra līdzīgi elementi, kas pieder pie vienas apakšgrupas un kuŗu kārtības skaitļi atšķiras par 8 vienībām. Ceturtais periods no K līdz Kr aptver 18 elementus un aizņem ceturto un piekto rindu. Te periods iznāk tik gaŗš tādeļ, ka sākot ar 4. rindu parādās divas apakšgrupas, un elementi ar vienādām īpašībām atkārtojas tikai pēc 18 vietām. Nākošais elements, kas ir līdzīgs K, ir Rb; tas atrodas 37. vietā. Tāpat Br atrodas 18 vietas aiz Cl un Se 18 vietas aiz S. Piektais periods no Rb līdz X arī aptver 18 elementus un aizņem sesto un septīto rindu. Sestais periods ir vēl gaŗāks: no Cs līdz Rn (radonam) tas aizņem 32 vietas; pie parastajiem 18 elementiem, kas aizņem 8. un 9. rindu, te vēl nāk klāt 14 retzemju elementi (58.—71. vietas), kam tabulā nav vietas. Beidzot septītais periods, kas sākas ar vēl neatrastu elementu 87. vietā un beidzas ar U, nav pilns; tas aptver tikai 6 elementus, kas novietoti pēdeļā 10. rindā.

Periodiskā sistema ir sastādīta atomsvaŗu pieaugšanas kārtībā un pēc elementu īpašībām. Elementi ar lielāku atomsvaŗu ir novietoti aiz elementiem ar mazāku atomsvaŗu. Tomēr ir trīs vietas, kur šis princips nav ievērots. Argons (39,94) ir novietots pirms kalija (39,10), kobalts (58,94) pirms niķeļā (58,69) un tellurs (127,5) pirms joda (126,93). Te elementi ar lielāku atomsvaŗu stāv pirms elementa ar mazāku atomsvaŗu. Tādu novietojumu tomēr prasa šo elementu ķīmiskās īpašības. Ja par vadītāju principu ņem ne atomsvaŗu, bet kārtības skaitli (sk. 49), tad te nav nekādu pretrunu: tad tagadēļais šo elementu novietojums izrādās pareizs.

Elementu periodiskai sistēmai ir liela nozīme elementu īpašību izpratnē, kā arī vispār ķīmisko parādību apvienošanā un sistematizēšanā. Ir daudz vieglāki paturēt atmiņā veselu elementu grupu ar līdzīgām formulām un pakāpenisku īpašību maiņu nekā kāda atsevišķa elementa īpašības un formulas. Pēc analogijas no pazīstamu elementu savienojumu īpašībām var spriest arī par citiem tās pašas grupas elementu savienojumiem. Elementu periodiskajā sistemā izteicas kāds plašs dabas likums, kuŗa pamatā ir atomu uzbūve.

Atoma uzbūve.

47. §. Katoda stari. Hittorf's 1869. g. atrada t. s. katoda starus. Tie rodas evakuētā caurulē, kad caur to plūst augsta sprieguma strāva. Tie plūst tikai vienā virzienā perpendikulāri no katoda virsmas un taisnā

linijā, neatkarīgi no tam, kur atrodas anods. Ja staru ceļam abās pusēs nostāda elektriski lādētas plātes, tad katoda stari noliecas uz pozitīvās plātes pusi. Tāpat magneta laukā stari maina savu virzienu tā, it kā tie sastāvētu no negatīvi lādētām atsevišķām daļiņām, kam piemīt masas īpašības. Staru ātrums ir atkarīgs no strāvas sprieguma, pie ļoti augsta sprieguma tas tuvojas gaismas ātrumam. Katoda stari nāk no katoda materiāla, bet to būtība un īpašības ir vienādas, neatkarīgi no tam, no kāda materiāla ir taisīts katods. J. J. Thomson's un Kaufmann's 1897. g. noteica katoda staru daļiņu masu un lādiņu. Masa ir 1800 reiz mazāka par vismazākās iespējamās materiāla daļiņas masu — ūdeņraža atoma masu. Lādiņš pēc lieluma ir tāds pats kā ūdeņraža ionam, tikai ar pretējo zīmi. Katoda staru daļiņas ir negatīvās elektrības vismazākās nedalāmās vienības, elektrības atomi; tos sauc par elektroniem un apzīmē ar simboliem e vai \ominus . Katoda stari ir negatīvās elektrības plūsma, brīva un neatkarīga no materiāla atomiem, jo vismazākā iespējamā materiāla daļiņa ir H atoms, kura masa ir 1800 reiz lielāka par elektrona masu.

Elektrība ir materiāla sastāvdaļa. Pozitīvā elektrība parasti ir sastopama tikai kopā ar materiālu, piem., ionos H^+ , Na^+ , Ca^{++} , Al^{+++} u. t. t. Ionu pozitīvie lādiņi pēc lieluma ir līdzīgi negatīvo elektronu lādiņiem, bet pretēji pēc zīmes. Tādēļ elektriski neitrālas materiāla daļiņas — elementu atomi — jāiedomājas kā ionu savienojumi ar elektroniem. Tādā kārtā katrs neitrāls atoms sastāv no negatīvajiem elektroniem un pozitīvā kationa. Tādu uzskatu apstiprina gāzu ionizācija, radioaktīvo vielu staru būtība, vielu optiskās un elektriskās īpašības, Izdarot pētījumus ar α -stariem, radās pārliecība, ka atoma masa, kas nes pozitīvu elektrību, ir sakopota atoma centrā t. s. „kodolā“ un aizņem niecīgu daļu no tās telpas, ko šķietami aizņem viss atoms. Negatīvie elektroni sastāda atoma „čaulu“, bet telpa starp čaulu un kodolu ir tukša. Šai telpai var izskriet cauri α -daļiņas, kas ir pozitīvi lādēti helija atomi. Sakarā ar to Rutherford's 1911. g. izdomāja atoma modeli, kas kvalitatīvi noskaidroja daudzas līdz tam laikam neizprotamas parādības atomu fizikā. Bohr's 1913. g. papildināja šo modeli, pieskaņojot to kvantitatīvi uzstādītām prasībām, un Kossel's un Lewis 1916. g. no tā paša modeļa atvasināja elementu ķīmiskās īpašības un elementu periodicitāti.

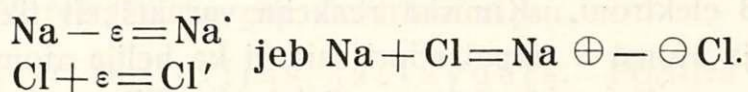
48. §. Atoma modelis. Atoma masa, kas ir saistīta ar pozitīvo elektrību, atrodas atoma kodolā. Apkārt kodolam relatīvi lielā attālumā joņo negatīvie elektroni, kuņu skaits ir līdzīgs kodola pozitīvo lādiņu skaitam; tā uz ārieni atoms ir elektriski neitrāls. Kodola caurmērs ir apm. 10^{-13} cm, bet elektronu attālums no kodola apm. 10^{-8} cm. Elektroni joņo ap kodolu kā planetas ap sauli un 1 sekundē apskrej to 10^{15} reiz. Tādā kārtā kvalitatīvi atoma modelis atgādina saules sistemu.

Vismazākais atoms ir H atoms. Tā kodols nes tikai 1 pozitīvo lādiņu, un ap kodolu griežas tikai 1 elektrons. Ūdeņraža atoma kodolu sauc par protonu un pieņem to par vienību, no kādām iedomājas sastāvam citu atomu kodolus. Ūdeņraža ions, kāds rodas skābju disociācijā, ir protons, tikai šķīdumā tas ir aplīpis ar ūdens molekulām, hidratizējies. Ja protonam pievieno negatīvo elektronu, kā tas notiek elektrolizē, tad protons pārvēršas par brīvu H atomu. Ūdeņraža ioni jeb protoni ir visu to molekulu sastāvdaļa, kur ūdeņraža atoms ir pozitīvi vienvērtīgs.

Nākošais pēc atomsvara ir helija atoms. Tam ir divi kodola lādiņi, un ap kodolu joņo 2 elektroni. Šie divi kodola lādiņi ir saistīti ar masu, kas ir četrreiz lielāka par protona masu. Abi elektroni helija atomā ir tik cieši saistīti pie kodola, ka ķīmiskā ceļā nav iespējams tos atšķelt, tādēļ helijs ir cēlgāze. Trešais pēc atomsvara lieluma ir litija atoms. Tam kodolā ir trīs pozitīvi lādiņi, ar masu, kas ir septiņreiz lielāka par protona masu. Ap kodolu griežas 3 elektroni. Ķīmiskā reakcijā var atšķelt tikai 1 elektronu, bet pārējie 2 litija atomā ir tikpat stipri saistīti ka helija atomā. Tādēļ litijs savienojumos ir pozitīvi vienvērtīgs. Tālāk berillijam, boram, ogleklim u. t. t. ir 4, 5, 6 u. t. t. kodola lādiņi un tikpat daudz elektronu čaulā. Katram turpmākajam atomam periodiskajā sistēmā ir par 1 lādiņu kodolā un par 1 elektronu čaulā vairāk nekā iepriekšējam. Vislielākais kodola lādiņu un čaulas elektronu skaits 92 ir uranam. Ķīmiskā reakcijā no elementa atoma elektronu čaulas var atšķelties tik daudz elektronu, kāds ir grupas numurs, kurā elements atrodas: no IV grupas elementiem atšķēļas 4 elektroni, tādēļ šie elementi savienojumos var būt pozitīvi četrvērtīgi, no V grupas elementiem 5 u. t. t. Pārējie čaulas elektroni ir cieši saistīti un neatšķēļas.

49. §. Atoma numurs jeb kārtības skaitlis. Pozitīvo lādiņu skaitu kodolā un reizē ar to arī elektronu skaitu čaulā katra elementa atomiem var noteikt ar Rentgena spektriem. Sarindojojot elementus pēc to lādiņu skaita un liekot pirmajā vietā H, kam kodolā ir 1 lādiņš, otrajā He ar 2 lādiņiem, trešajā Li ar 3 lādiņiem u. t. t. līdz uranam, kam kodolā ir 92 lādiņi, dabū elementu rindu, kurā katram elementam ir pilnīgi noteikta vieta. Tā Cl, kam kodolā ir 17 lādiņu, ieņem 17-to vietu. Tā rodas iespēja apzīmēt elementus ar numuriem, kas rāda, kādu vietu elements ieņem rindā, un reizē ar to arī rāda, cik lādiņu ir šā elementa atomu kodolā un cik elektronu čaulā. Šī rinda pilnīgi sakrīt ar elementu kārtību periodiskajā sistēmā un noskaidro arī, kādēļ Co jāievieto pirms Ni, Ar pirms K un Te pirms I. Co nes 27 lādiņus, bet Ni 28, Ar 18, K 19 un Te 52, bet I 53. Tādā kārtā lādiņu skaits nosaka arī elementa vietu periodiskajā sistēmā. Vietas numuru jeb kārtības skaitli tagad ievieto arī periodiskās sistēmas tabulā elementa simbola priekšā.

50. §. Savienojumu rašanās no atomiem. Ja divi elementi ķīmiski savienojas, tad starp tiem notiek elektronu pārvietošanās. Metallisks Na, savienojoties ar brīvu chloru, uzlādējas pozitīvi vienvērtīgs, bet chlors uzlādējas negatīvi vienvērtīgs. Šo lādiņu izcelšanos var iedomāties tā, ka 1 elektrons no Na atoma atskaldās un pievienojas Cl atomam. Na kārtības skaitlis ir 11; tas nozīmē, ka Na atoma kodolā ir 11 pozitīvās elektrības lādiņu un čaulā 11 elektronu. Ja 1 elektrons aiziet, tad čaulā paliek vairs tikai 10, kas nevar neitralizēt 11 kodola lādiņus. Tādēļ uz ārieni šāds Na atoms darbojas tā, it kā tam būtu 1 pozitīvs lādiņš. Ķīmiski ne-saistītam chloram atoma kodolā ir 17 lādiņu un čaulā 17 elektronu (kārtības skaitlis 17). Ja pienāk klāt čaulā vēl 1 elektrons, kad chlors savienojas ar natriju, tad tam čaulā ir 18 elektronu. Uz ārieni tāds chlora atoms darbojas tā, it kā tas būtu uzlādēts ar 1 negatīvu lādiņu. Negatīvi lādētais Cl atoms pievelk pozitīvi lādēto Na atomu, un tā rodas molekula NaCl.



Tāda elektrona pārvietošanās no Na atoma uz Cl atomu un NaCl molekulas rašanās ir saistīta ar ķīmiskās enerģijas pārvēršanos par siltuma enerģiju un izklišanu.

Elektriski lādētus atomus, vai atomu grupas, ja tie ūdens šķīdumā atšķēlas no molekulas, sauc par ioniem. Bet tagad iona nosaukumu lieto arī cietos savienojumos, ja grib uzsvērt, ka atomi ir elektriski lādēti. Tādēļ var teikt, ka cietā natrija chloridā Na^+ ions pievelk Cl^- ionu.

51. §. Valences elektroni. Na atomam ir 11 elektronu, bet tikai 1 no tiem var atdalīties. Pārējie 10 ir tik cieši saistīti pie kodola, ka nevienā ķīmiskā reakcijā neatdalās. Tādēļ Na visos ķīmiskos savienojumos ir pozitīvi vienvērtīgs. Šis viens elektrons, kas var atdalīties, riņķo pa atsevišķu orbitu tālu nost no atoma kodola un no citu elektronu čaulas. Kalijam, kura vietas numurs ir 19, čaulā ir pavisam 19 elektronu, bet no tiem arī tikai 1, kas riņķo pa ārējo orbitu, var atdalīties. Pārējie 18 ir tik cieši saistīti pie kodola, ka ar ķīmiskiem līdzekļiem nav iespējams tos atskaldīt. Tādēļ arī kaliji visos savienojumos ir pozitīvi vienvērtīgs. Kalcija atomam ir 20 elektronu, bet ķīmiskās reakcijās atskaldās tikai 2, tādēļ kalcijs savienojumos ir pozitīvi divvērtīgs. Trešās grupas elementiem ir 3 tādi elektroni, kas var atskaldīties, ceturtās 4, piektās 5 u. t. t. Ikvienas grupas elementiem atomu ārējā čaulā ir tik daudz elektronu, kas var atskaldīties, kad elements savienojas ar citiem elementiem, kāds ir grupas numurs. Šos elektronus, kas riņķo pa čaulas ārējo orbitu un var atskaldīties, atšķirībā no pārējiem, sauc par valences elektroniem.

Ja valences elektronu ir vairāk, tad tie var arī pakāpeniski atdalīties: sākumā viens, tad otrs u. t. t.; atoms savienojumā tad ir pozitīvi vienvērtīgs, divvērtīgs u. t. t. atkarībā no atdalīto elektronu skaita. Slāpekļa atomam brīvā veidā ir 7 elektroni (kārtības skaitlis 7), no tiem 5 var atšķēties, tādēļ slāpekļis atrodas V grupā. Šie 5 valences elektroni var atšķēties pakāpeniski, kā tas redzams savienojumos N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 un N_2O_5 , kur N atomam ir visas pozitīvās vērtības no 1 līdz 5. Citos gadījumos nav iespējams atdalīt visus valences elektronus, bet tikai kādu mazāku skaitu. Bromam ir 7 valences elektroni, bet reakcijās ir iespējams atdalīt tikai 5, piem., savienojumā $KBrO_3$ broms ir pozitīvi piecvērtīgs, un nav pazīstams neviens savienojums, kur broms būtu vairāk nekā piecvērtīgs.

52. §. Kossel'a teorija. Ceturtās, piektās, sestās un septītās grupas elementi var ne tikai atdot savus valences elektronus, bet arī pievienot sev elektronus no citiem elementiem un uzlādēties negatīvi. Slāpekļa atoms ammonjakā, NH_3 , ir negatīvi trīsvērtīgs, sēra atoms sērūdeņradī, H_2S , ir negatīvi divvērtīgs un chlora atoms chlorūdeņradī, HCl , ir negatīvi vienvērtīgs. Jau Abegg's 1904. g. norādīja uz to apstākli, ka, saskaitot kāda elementa augstāko vērtību skaitu attiecībā pret skābekli (valences jeb pozitīvās vērtības) ar augstāko vērtību skaitu attiecībā pret ūdeņradi (kontrvalencēm jeb negatīvām vērtībām), dabū skaitli 8.

+IV	-IV	+V	-III	+VI	-II	+VII	-I	+VIII
CO_2	CH_4	N_2O_5	NH_3	SO_3	H_2S	Cl_2O_7	HCl	OsO_4
4	+ 4	5	+ 3	6	+ 2	7	+ 1	8 + 0

Kossel's 1916. g. izteica domas, ka šī Abegg'a likumība stāv sakarā ar sevišķi stabilu elektronu sakārtojumu, ja elektronu ārējā čaulā atrodas 8 elektroni. Ja ārējā čaulā ir mazāks elektronu skaits, tad tādu nepilnīgu čaulu var noārdīt, un elementa atoms, veidodams ķīmisku savienojumu, dabū tikdaudz pozitīvo lādiņu, cik elektroni ir aizgājuši, vai arī tādu nepilnīgu čaulu var papildināt līdz 8 ar elektroniem, kas nāk no citiem elementiem, un tad atoms dabū tikdaudz negatīvo lādiņu, cik elektroni ir nākuši klāt. Bet ja ārējā čaulā jau ir 8 elektroni, tad tāds elements vispār ķīmiski nereaģē un nesavienojas ar citiem elementiem.

Tādi elementi, kam ārējā čaulā ir 8 elektroni un kas nesavienojas ar citiem elementiem, ir cēlgāzes: **2 He, 10 Ne, 18 Ar, 36 Kr, 54 X, 86 Rn** (skaitļi pirms atoma simbola rāda vietas numuru un kopējo elektronu skaitu atoma čaulā). Pirmā cēlgāze ir helijs, kuŗa čaulā gan ir tikai 2 elektroni, bet arī šī čaula ir ļoti pastāvīga. Aiz helija nāk elementi: **3 Li, 4 Be, 5 B**. Par litiju, berilliju un boru ir zināms, ka tie visos savienojumos ir tikai ar pozitīvām vērtībām, un proti, litijs ir vienvērtīgs, berillijs divvērtīgs, bors trīsvērtīgs. Litija elektronu čaulā ir 2 pastāvīgie (helija) + 1 valences

elektrons, berillija čaulā 2 pastāvīgie + 2 valences elektroni, bora čaulā 2 pastāvīgie + 3 valences elektroni. Tā tad šie elementi noārda savu elektronu čaulu līdz tādām skaitam, kāds ir helijam, bet nekad to nepapildina līdz 8 elektroniem. Tāpat tie elementi, kas nāk aiz neona, kuņam ir 10 elektronu: **11 Na** (10 pastāvīgie elektroni + 1 valences elektrons), **12 Mg** (10+2), **13 Al** (10+3) savienojumos pazīstami tikai kā pozitīvi. Gluži tā pati aina redzama pēc **18 Ar**: **19 K** (18 pastāvīgie + 1 val. elektr.), **20 Ca** (18+2), **21 Sc** (18+3). Arī šie elementi savienojumos ir pazīstami tikai kā pozitīvi. Tāpat tas ir ar elementiem, kas nāk pēc kriptonā, ksenona un radona. Elementi, kas atrodas nākamās trijās vietās aiz kādas cēlgāzes, ir pazīstami tikai kā pozitīvi, jo, iedodoties ķīmiskā savienojumā, tie noārda savu valences elektronu čaulu. Atlikušie elektroni tad ir tādā pašā skaitā un sakārtojumā kā cēlgāzei, aiz kuņas tie atrodas elementu periodiskajā sistēmā. Li^+ un Be^{2+} ioniem un bora atomam savienojumā B_2O_3 paliek tikai 2 elektroni tāpat kā He atomam. Na^+ , Mg^{2+} un Al^{3+} ioniem ir 10 elektronu, kas sakārtoti divās čaulās (2+8), tāpat kā Ne atomam, u. t. t.

Ceturtās, piektās, sestās un septītās grupas elementiem ir 4, 5, 6 un 7 valences elektroni. Arī šie elementi var noārdīt savu valences elektronu čaulu un ieiet savienojumā pozitīvi uzlādēti. Savienojumos CO_2 , N_2O_5 , SO_3 un Cl_2O_7 ogleklis ir pozitīvi četrvērtīgs, slāpekļis pozitīvi piecvērtīgs, sērs pozitīvi sešvērtīgs un hlors pozitīvi septiņvērtīgs. Arī šiem elementiem, ja tie ieiet savienojumā, ar augstāko valenci, pēc valences elektronu čaulas noārdīšanas palikušo elektronu skaits un sakārtojums ir tāds pats kā cēlgāzei, aiz kuņas tie atrodas. Četrvērtīgam C un piecvērtīgam N paliek tikai 2 elektroni, tikpat, cik to ir helijam; sešvērtīgam S un septiņvērtīgam Cl atomam paliek 10 elektronu, cik to ir neonam. Šajā ziņā ceturtās, piektās, sestās un septītās grupas elementi neatšķiras no pirmo triju grupu elementiem; tie noārda savu valences elektronu čaulu un savienojumā ieiet ar tādu elektronu skaitu un sakārtojumu, kāds ir tai cēlgāzei, aiz kuņas tie atrodas periodiskajā sistēmā. Bet izšķirība redzama tai apstākļi, ka ceturtās, piektās, sestās un septītās grupas elementi, ja tie atrodas 1—4 vietas pirms kādas cēlgāzes, var papildināt savu valences elektronu skaitu līdz 8 un ieiet savienojumā ar negatīvām vērtībām, piem., savienojumos ar ūdeņradi: CH_4 , NH_3 , H_2S , HCl . Te ogleklis pie saviem 4 valences elektroniem ir dabūjis klāt vēl 4 no pievienotiem ūdeņraža atomiem, slāpekļis pie 5 elektroniem vēl 3, sērs pie 6 vēl 2 un hlors pie 7 vēl 1. Tādā kārtā visiem tiem ārējā valences elektronu čaula ir papildināta līdz 8 elektroniem. Reizē ar to šo negatīvi saistīto elementu atomi ir dabūjuši tādu pašu elektronu skaitu un tādā pašā sakārtojumā, kāds ir cēlgāzei, kas stāv aiz tiem periodiskajā sistēmā. Negatīvi četrvērtīgam ogleklim un negatīvi trīsvērtīgam slāpeklim ir neona elektronu skaits un sakārtojums (2+8); tāpat negatīvi divvērtīgam sēra un negatīvi vienvērtīgam

chlora atomam ir tikpat daudz elektronu un tādā pašā sakārtojumā kā cēlgāzei argonam ($2+8+8$).

Sakarā ar apcerētām parādībām rodas Kossel'a teorijas formulējums:

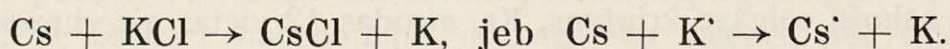
- 1) Ķīmiskie elementi, kas periodiskajā sistēmā atrodas 1—7 vietas pēc kādas cēlgāzes, iedodoties ķīmiskā savienojumā, var noārdīt savu valences elektronu čaulu un uzlādēties pozitīvi; tad atlikušie elektroni ir tādā skaitā un sakārtojumā kā cēlgāzei, aiz kuņas tie atrodas.
- 2) Elementi, kas atrodas 1—4 vietas pirms kādas cēlgāzes, iedodoties ķīmiskā savienojumā, var papildināt savu valences elektronu skaitu līdz 8 un uzlādēties negatīvi; tad kopējais elektronu skaits un sakopojums tādiem negatīvi saistītiem elementiem ir tāds pats kā cēlgāzei, pirms kuņas tie atrodas periodiskajā sistēmā.

Tie elementi, kas atrodas garo periodu vidū, var gan noārdīt savu valences elektronu čaulu un uzlādēties pozitīvi, saskaņā ar grupas numuru (ne visi!), bet nevar uzņemt elektronus no citiem elementiem un uzlādēties negatīvi. Tā Cr rada oksīdu CrO_3 , kur tas ir pozitīvi sešvērtīgs, un ar tādu pašu elektronu skaitu un sakārtojumu kā cēlgāzei argonam, jo Cr stāv 6 vietas aiz argona. Bet Cr nesavienojas ar ūdeņradi un neuzlādējas negatīvi, jo nākošā cēlgāze kriptonis, Kr, atrodas 12 vietas aiz chroma. Pēc Kossel'a teorijas tikai tādi elementi pievieno sev elektronus no citiem elementiem, kas stāv 1—4 vietas pirms kādas cēlgāzes un kuņiem iztrūkst tikai 1—4 elektroni līdz cēlgāzes elektronu skaitam un sakārtojumam.

Pēc Kossel'a teorijas iznāk, ka cēlgāzes ir astotās grupas elementi, jo tām ārējā „valences“ elektronu čaulā ir 8 elektroni. Tāda čaula ir ļoti stabila; cēlgāzes nevar atdot elektronus un nevar arī tos uzņemt no citiem elementiem. Tādēļ cēlgāzes nevar savienoties ar citiem elementiem. Bet astotajā grupā vēl atrodas elementi, kas stāv lielo periodu vidū. No tiem tikai divi spēj noārdīt ārējo elektronu čaulu ar 8 elektroniem, tie ir rutenijs un osmījs; savienojumos RuO_4 un OsO_4 tie ir pozitīvi astoņvērtīgi. Rutenijam tad ir kriptonu un osmījam ksenonu elektronu skaits un sakārtojums. Pārējie astotās grupas elementi savienojumos ar skābekli un citiem negatīviem elementiem spēj radīt tikai četr- līdz sešvērtīgus savienojumus. Ar ūdeņradi tie noteiktus savienojumus nerada.

53. §. Pozitīvie elementi. Kossel'a teorija izskaidro ne tikai ķīmisko savienojumu rašanos, bet arī dažas elementu un savienojumu īpašības ar elektrostātisko pievilkšanās spēku. Elementa atomā pozitīvi lādētais kodols pievelk elektronu čaulu. Elektrostātiskais pievilkšanās spēks starp diviem pretējiem lādiņiem ir pretēji proporcionāls attāluma kvadrātam,

tādēļ valences elektroni, kas veido elektronu ārējo čaulu, tiek vājāk pievilkti un vieglāk atskaldās. Viegli saprotams, ka tie elementi, kam ir liels atoma caurmērs, vieglāk atdod savus valences elektronus nekā tie, kam atoma caurmērs ir mazāks. Par atoma caurmēru var spriest no atomtilpuma. Atomtilpums ir skaitlis, ko dabū, kad izdala elementa atomsvaru ar tā īpatnējo svaru; tas rāda, cik lielu tilpumu ieņem 1 gramatoms elementa brīvā veidā. Tā kā 1 gramatoms visiem elementiem satur vienādu atomu skaitu, tad atomtilpums ir atkarīgs no atoma caurmēra. Vislielākais atomtilpums ir sārnu metalliem, pie tam tas palielinās ar atomsvaru. Tādēļ sārnu metalli vieglāk atskalda savu valences elektronu nekā visi citi elementi un uzlādējas pozitīvi. Tādus elementus, kas viegli atdod savus valences elektronus, sauc par pozitīviem. Tā kā elementu atomu caurmērs vienā apakšgrupā pieaug ar atomsvaru, tad vienā un tai pašā apakšgrupā elementu pozitīvās īpašības pieaug no augšas uz leju. Tādēļ vispozitīvākais elements atrodas sārnu metālu grupas apakšā; tas ir cezijs, kam arī ir vislielākais atomtilpums. Vārds „pozitīvs“ te apzīmē elementa tieksmi pārvērsties par pozitīvi lādētu atomu jeb ionu, kā tas redzams reakcijās, kur brīvs cezijs izspiež no savienojumiem visus citus pozitīvi lādētus elementus, t. i. visu citu elementu pozitīvi lādēti atomi atņem cezijam tā valences elektronu.



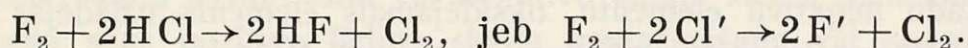
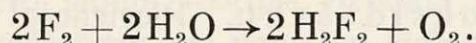
Nākošā pēc atomtilpuma lieluma grupa ir sārmezemju elementu grupa Ca, Sr un Ba. Starp šiem trim vislielākais atomtilpums ir barijam, un tas šai grupā ir arī vispozitīvākais. Tāpat citās grupās elementu pozitīvais raksturs pieaug virzienā no augšas uz apakšu.

Izņēmums no šās likumības ir I grupas smagie metalli Cu, Ag un Au, un II grupas smagie metalli Zn, Cd un Hg. Šinīs apakšgrupās elementu pozitīvās īpašības pieaug no apakšas uz augšu. Varš izspiež no savienojumiem sudrabu, sudrabs izspiež zeltu; tāpat cinks izspiež kadmiju, un kadmijs izspiež dzīvsudrabu. Arī astotās grupas metalliem pozitīvais raksturs pieaug virzienā no apakšas uz augšu.

Otra parādība, kas ir saistīta ar atomtilpumu un iona caurmēru, ir bazes stiprums. Ions ar lielāku caurmēru vājāk pievelk hidroksilgrupu, tādēļ ūdens šķīdumā šī grupa vieglāk atšķēļas. Ja salīdzina savā starpā sārmus: LiOH, NaOH, KOH, RbOH un CsOH, tad izrādās, ka no tiem visstiprāk ir disociēts CsOH, jo Cs ionam ir vislielākais caurmērs. Tāpat sārmezemju metālu grupā no hidroksīdiem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ un $\text{Ba}(\text{OH})_2$ visstiprāk disociēts ir barija hidroksīds, jo starp tiem Ba^{++} ionam ir vislielākais caurmērs.

54. §. Negatīvie elementi. Elementu pozitīvās un negatīvās īpašības periodiskajā sistēmā mainās arī virzienā no I uz VII grupu jeb, kā saka, no kreisās uz labo pusi. Reizē ar valences elektronu skaita jeb vērtības pieaugšanu ir novērojama atomtilpuma samazināšanās un negatīvo īpašību pieaugšana. Vārds „negatīvs“ te apzīmē elementa tieksmi ieiet ķīmiskā savienojumā ar negatīvu lādiņu. Ogleklim IV grupā vēl pārsvarā ir pozitīvais raksturs, jo CO_2 ir pastāvīgāks nekā CH_4 . Tam pretī V grupas slāpeklim jau visi oksīdi ir endotermiski, bet NH_3 ir eksotermisks. VI grupas skābeklis pazīstams tikai kā negatīvs elements, tāpat VII grupas fluors nespēj radīt neviena savienojuma, kur tas būtu pozitīvs. Vispār elementu negatīvais raksturs periodiskajā sistēmā pieaug no kreisās uz labo pusi līdz VII grupai, bet atsevišķās grupās no apakšas uz augšu, VIII grupu vērā neņemot.

Ja tieksmi uzlādēties negatīvi izskaidro ar atomu tieksmi papildināt savu valences elektronu čaulu līdz 8 elektroniem, tad negatīvām īpašībām sevišķi spilgti jāizpaužas pie VII grupas halogēniem, kas stāv tikai 1 vietu pirms cēlgāzēm. Starp halogēniem visnegatīvākam vajaga būt tam, kam ir vismazākais atomtilpums, jo tā kodols ar lielāku spēku pievelk iztrūktošo elektronu. Starp halogēniem fluoram ir vismazākais atomtilpums, un tiešām, fluors ir visnegatīvākais elements, jo brīvs fluors izspiež no savienojumiem visus citus negatīvos elementus un atņem tiem negatīvo lādiņu.



Pēc spējas, atņemt citiem elementiem negatīvos lādiņus, aiz fluora nāk skābeklis, chlors, broms, slāpeklis.

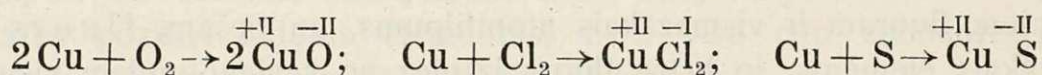
55. §. Kur pieskaitāms ūdeņradis? Ūdeņradi var pieskaitīt pie pozitīviem elementiem, jo tas viegli atskalda savu vienīgo elektronu un pārvēršas par pozitīvi lādētu H' ionu jeb protonu. Bet ūdeņradim piemīt arī negatīva elementa īpašības, jo ar sārnu metalliem un sārmzemju metalliem tas savienojas, pievienojot sev 1 elektronu un uzlādējoties negatīvi. Tādus ūdeņraža savienojumus sauc par hidrīdiem. Savienojumos LiH , CaH_2 un citos hidrīdos ūdeņradis ir anions, H' , un tad tam ir 2 elektroni, tikpat daudz kā helijam. Tādā kārtā hidrīdos ūdeņraža atomam ir cēlgāzes elektronu skaits un sakārtojums. Šo iemeslu dēļ ūdeņradi var pieskaitīt gan pie pozitīviem, gan pie negatīviem elementiem. Tā pozitīvās īpašības tomēr ir pārsvarā.

Periodiskajā sistēmā ūdeņradi agrāk ievietoja I grupā virs litija. Visi citi I grupas elementi ir metalli, kuņu molekulas gāzes veidā sastāv no 1 atoma, bet ūdeņraža molekulas sastāv no 2 atomiem un arī cietā veidā tas ir tipisks nemetalls.

Jaunākajā laikā ūdeņradi ievieto VII grupā virs fluora, jo tam ar halogēniem ir kopēja īpašība radīt sāļus ar sārmiem un sārmezēmju metāliem: hidrīdi ir sāļus. Tad ūdeņradis atrodas tieši blakus helijam, kam kārtības skaitlis ir 2 un kas atrodas VIII grupā. Tādā kārtā periodiskā sistēma iesākas VII grupā ar ūdeņradi un nobeidzas VI grupā ar urānu.

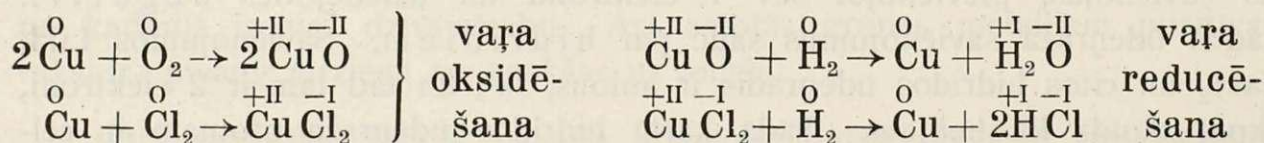
VIII. Oksidēšana un reducēšana

56. §. Oksidēšanas jēdziens. Gandrīz visi elementi savienojas ar skābekli jeb oksidējas. Oksīdos skābeklim ir negatīvas, bet elementam, ar ko tas ir savienojies, pozitīvas vērtības. Savienojoties ar skābekli, elementa atoms uzlādējas pozitīvi, tādēļ ka skābeklis, kam ir liela tieksme uzlādēties negatīvi, atņēms oksidējamam atomam valences elektronus un tos pievieno savai elektronu čaulai. To pašu darbu — atņemt oksidējamam atomam valences elektronus — var izdarīt arī citi negatīvie elementi:



Tādēļ skābekļa vai cita kāda negatīva elementa pievienošanu sauc par oksidēšanu. Pievienojot sev skābekli, chloru, sēru vai kādu negatīvu elementu, oksidējamais elements uzlādējas pozitīvi. **Oksidēšana ir pozitīvo lādiņu skaita palielināšana.**

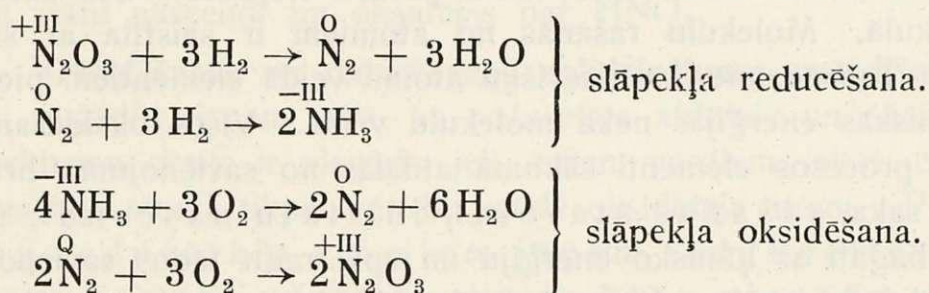
Reducēšanas jēdziens. Skābekļa atņemšanu sauc par reducēšanu. To var izdarīt ar kāda cita elementa palīdzību, kas skābekli pievieno sev. Reizē ar skābekļa atšķelšanos elements zaudē arī savas pozitīvās vērtības. Reducētājs atdod savus valences elektronus tam elementam, kam tas atņēms skābekli, un pats uzlādējas pozitīvi. Tas pats notiek, ja skābekļa vietā ir kāds cits negatīvs elements. Reducēšana ir oksidēšanai pretējs process.



Par reducēšanu sauc skābekļa vai cita kāda negatīva elementa atņemšanu. **Par reducēšanu sauc pozitīvo lādiņu skaita pamazināšanu.**

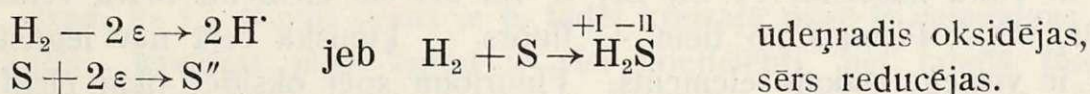
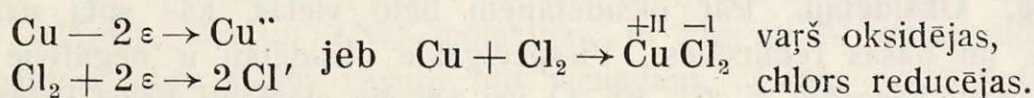
Oksidēšanas un reducēšanas jēdzienu paplašināšana. Daži piektās, sestās un septītās grupas elementi ķīmiskos savienojumos var būt gan ar pozitīvām, gan arī negatīvām vērtībām. Slāpekļa trioksīdā,

N_2O_3 , slāpekļis ir pozitīvi trīsvērtīgs, bet ammonjakā, NH_3 , tas ir negatīvi trīsvērtīgs. Atņemot skābekli trioksidam ar ūdeņradi, izdara slāpekļa atoma reducēšanu no pozitīvi trīsvērtīga līdz nullvērtīgam. Bet brīvs slāpekļis var saistīties ar ūdeņradi par ammonjaku un uzlādēties negatīvi trīsvērtīgs. Arī te notiek pozitīvo lādiņu skaita pamazināšana (jeb negatīvo lādiņu skaita palielināšana, kas ir viens un tas pats), tā tad reducēšana. Arī pretējais process — oksidēšana — rāda to pašu. Oksidējot ammonjaku ar skābekli, dabū brīvu slāpekli; brīvu slāpekli var oksidēt vēl tālāk par slāpekļa trioksīdu.



Par oksidēšanu sauc skābekļa vai cita kāda negatīva elementa pievienošanu vai kāda pozitīva elementa atņemšanu. Par reducēšanu sauc skābekļa vai cita kāda negatīva elementa atņemšanu vai kāda pozitīva elementa pievienošanu. No lādiņu teorijas viedokļa par oksidēšanu sauc pozitīvo lādiņu skaita pavairošanu vai negatīvo lādiņu skaita pamazināšanu; par reducēšanu sauc pozitīvo lādiņu skaita pamazināšanu vai negatīvo lādiņu skaita palielināšanu.

Oksidēšana un reducēšana ir divpusīgs process. Tas elements, kas zaudē savus valences elektronus un uzlādējas pozitīvi, oksidējas; tas elements, kas sev pievieno elektronus un uzlādējas negatīvi, reducējas. Abi procesi notiek vienā laikā, tādēļ katra oksidēšanās reakcija ir arī reducēšanās reakcija.



Oksidēšanas un reducēšanas procesā pārvietojas elektroni. Tas elements, kas oksidējas, atdod elektronus; tas, kas reducējas, tos pievieno sev.

Elektriskā strāva sastāv no elektronu plūsmas, tādēļ to var lietot kā oksidētāju un reducētāju. Katrs elektrolīzes process ir oksidēšanas un reducēšanas process. Ja sadala ūdeni ar elektrisko strāvu, tad ūdeņradis reducējas no pozitīvi vienvērtīga par nullvērtīgu, bet skābeklis oksidējas no ne-

gatīvi divvērtīga par nullvērtīgu. Reducē katods, oksidē anods. Elektronu plūst no akumulatora pa katodu un pievienojas elektrolīta kationiem: tā ir reducēšana, jo negatīvie elektroni pamazina kationa pozitīvo lādiņu skaitu. Tai pašā laikā anods aizvāc no elektrolīta tādu pašu daudzumu elektronu, kurus atņēma anioniem: tā ir oksidēšana.

57. §. Status nascendi. Liela loma oksidēšanas un reducēšanas procesos ir tam apstāklim, ka gāzveidīgie elementi skābeklis, hlors, broms, slāpeklis un ūdeņradis ķīmiski darbojas nevis molekulu, bet brīvu atomu veidā. Brīvi atomi šiem elementiem parasti nepastāv, bet savienojas pa divi molekulā. Molekulu rašanās no atomiem ir saistīta ar siltuma atdalīšanos. Tas nozīmē, ka atsevišķu atomu veidā elementiem piemīt daudz vairāk ķīmiskās enerģijas nekā molekulu veidā. Visos oksidēšanas un reducēšanas procesos elementi sākumā atdalās no savienojuma brīvu atomu veidā, kā saka, rašanās stāvoklī, in statu nascendi, un tad tie ir sevišķi bagāti ar ķīmisko enerģiju un spēj radīt tādus savienojumus, ko nespēj molekulu veidā. Ja caur paskābinātu permanganāta šķīdumu liek burbuļot ūdeņradim, tad nekāda pārmaiņa nenotiek. Bet ja šķīdumā iemet cinka gabaliņu, kas ar skābi attīsta ūdeņradi in statu nascendi, permanganāts tūlīt reducējas. Tāpat karstā sārmainā NaNO_3 šķīdumā parastais molekulārais ūdeņradis nerada nekādas pārmaiņas. Bet ja šķīdumā ieliek cinka putekļus, kas ar sārmu dod ūdeņradi in statu nascendi, nitrāts, NO_3' , tūlīt reducējas. Reakcija norit divās pakāpēs: sākumā ūdeņradis in statu nascendi atņēma nitrātam skābekli un atbrīvo slāpekli in statu nascendi. Otrā pakāpē slāpeklis un ūdeņradis, abi in statu nascendi, savienojas par amonjaku. Ja slāpekli un ūdeņradi ņem molekulu veidā, tad tie savienojas tikai zem liela spiediena un ar katalizatora palīdzību. Tāpat visi citi elementi, ja tie rodas kādā ķīmiskā reakcijā, rašanās momentā darbojas daudz enerģiskāk nekā vēlāk, kad no atomiem jau ir radušās molekulas.

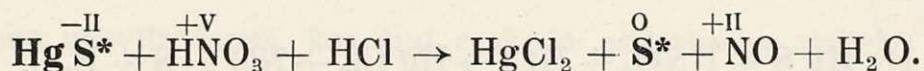
58. §. Oksidētāji. Par oksidētājiem lieto vielas, kas spēj uzņemt elektronus un pašas reducēties. Visspēcīgākie oksidētāji ir negatīvie elementi in statu nascendi F, Cl, Br, O vai arī šie elementi brīvā veidā F_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 . Pirmais no tiem — fluors — ķīmiskā ceļā nav iegūstams, jo tas ir visnegatīvākais elements. Fluorionu spēj oksidēt tikai elektriskā strāva, tādēļ fluoru lieto par oksidētāju zinātniskos darbos un tikai izņēmuma gadījumos. Turpretī hlors un broms ir ļoti parocīgi, tāpat skābeklis in statu nascendi. Visas vielas, kas ķīmiskā reakcijā spēj atbrīvot skābekli in statu nascendi, ir spēcīgi oksidētāji: O_3 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KClO_3 , KBrO_3 , HNO_3 , HNO_2 , KNO_3 , Na_2O_2 , BaO_2 u. c. Vispār, par oksidētāju var būt visas vielas, kas pašas spēj reducēties, t. i. spēj saistīt negatīvos elektronus.

59. §. Reducētāji ir pozitīvie elementi brīvā veidā: Na, K, Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, ūdeņradis in statu nascendi; H₂, H₂S, metālu sulfīdi, H₂SO₃, SnCl₂, FeSO₄ u. c. Vispār, par reducētāju var būt ikviena viela vai elements, kas pats spēj oksidēties, t. i. spēj atdot citām vielām negatīvus elektronus.

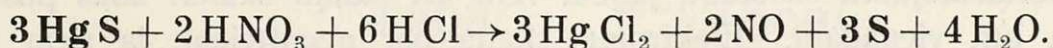
Daži oksidētāji var darboties arī kā reducētāji, ja tie nāk sakarā ar vēl spēcīgākiem oksidētājiem. H₂O₂ un HNO₂, kas spēj oksidēt daudzus reducētājus, oksidējas paši, ja tie skābā šķīdumā nāk sakarā ar KMnO₄. H₂O₂ atskalda 2H atomus un oksidējas par brīvu O₂; HNO₂ pievieno sev skābekli in statu nascendi un oksidējas par HNO₃.

60. §. Oksidēšanas un reducēšanas nolidzinājumu sastādīšana. Nolidzinājumus sastādot, jāņem vērā, ka reducētāja atdotais un oksidētāja uzņemtā elektronu skaits ir vienāds, jeb, citiem vārdiem sakot, cik vērtību iegūst reducētāja atomi, tikpat vērtību zaudē oksidētāja atomi. Pie oksidētāja un reducētāja atomiem jāņem tādi koeficienti, lai zaudēto un iegūto vērtību skaits būtu vienāds.

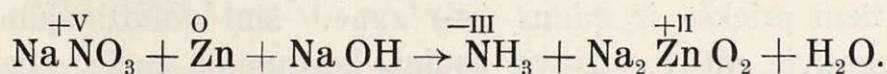
Piemēri. 1) Karaļūdenī (3 daļas HCl + 1 daļa HNO₃) šķīdina dzīvsudraba sulfīdu, HgS. Rezultātā dabū HgCl₂, S, NO un H₂O, ko var izteikt nolidzinājumā bez koeficientiem:



Vērtību maiņa te ir notikusi pie S un N atomiem. Nolidzinājuma kreisajā pusē S atoms ir negatīvi divvērtīgs, labajā pusē nullvērtīgs. S atoms ir oksidējies: zaudējis 2 negatīvās vērtības jeb zaudējis 2 elektronus. N atoms slāpekļskābē kreisajā pusē ir +V-vērtīgs, labajā pusē slāpekļa oksidā — +II-vērtīgs. N atoms ir reducējies: zaudējis 3 pozitīvās vērtības jeb uzņēmis 3 negatīvos elektronus. Lai zaudēto un iegūto vērtību skaits būtu vienāds, pie reducētāja S atoma jāliek koeficients 3, bet pie oksidētāja N atoma koeficients 2, jo 3×2 iegūtās vērtības = 2×3 zaudētām vērtībām. Tā tad jāņem 3HgS un 2HNO₃ molekulas. Tad labajā pusē iznāk 3HgCl₂, 3S un 2NO molekulas, jo Hg un N atomu skaitam nolidzinājuma abās pusēs vajaga būt vienādam. Tālāk, no 3HgCl₂ labajā pusē atrod, ka Cl atomu skaits ir 6, tādēļ kreisajā pusē ir vajadzīgas 6HCl molekulas. Kreisajā pusē tagad ir visi koeficienti, bet labajā pusē vēl trūkst pie H₂O. To atrod, saskaitot kreisajā pusē H vai O atomus: 8H rada 4H₂O molekulas.

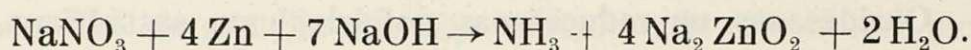


2) NaNO₃ reducē ar Zn putekļiem un NaOH par NH₃.

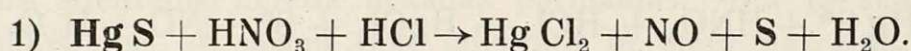


*) Cietas vielas un nogulsnes nolidzinājumos ir iespiestas trekni.

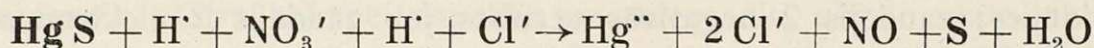
N atoms te reducējas no +V-vērtīga līdz -III-vērtīgam, zaudējot 8 pozitīvās vērtības (uzņemot 8 elektronus), bet Zn atoms oksidējas no 0-vērtīga līdz +II-vērtīgam (zaudē 2 elektronus). Nolīdzinājuma kreisajā pusē jāņem 4 Zn, jo 4×2 iegūtās vērtības = 8 vērtībām, ko zaudē N atoms. Pie NaNO_3 paliek koeficients 1. Tad labajā pusē iznāk 1 NH_3 un 4 Na_2ZnO_2 , kas rāda, ka nolīdzinājumā ir 8 Na atomi. Kreisajā pusē 1 Na atoms jau ir NaNO_3 molekulā, tādēļ ir vajadzīgas 7 NaOH molekulas. Koeficientu pie H_2O labajā pusē atrod, saskaitot kreisajā pusē H vai O atomus: no 7 H atomiem 3 jau atrodas NH_3 molekulā, bet pārējie veido 2 H_2O molekulas.



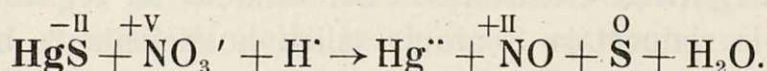
Ionu nolīdzinājumi. Oksidēšanas un reducēšanas reakcijas var iedomāties šķirtas vienu no otras, jo tās ir divas atsevišķas reakcijas: reducētāja oksidēšanās un oksidētāja reducēšanās. Telpā šķirtas šās abas reakcijas ir elektrolizē kā katoda un anoda reakcijas. Bieži rodas vajadzība izteikt nolīdzinājumā oksidētāja darbību neatkarīgi no reducētāja un reducētāja darbību neatkarīgi no oksidētāja. Tad lieto ionu nolīdzinājumus, kušos ieiet arī elektroni.



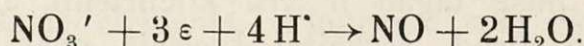
Izsakot to ionu nolīdzinājumā



un svitrojot no abām pusēm tos ionus, kas nepārveidojas, dabū

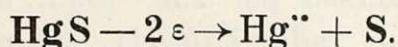


Oksidētājs NO_3' ions, reaģējot ar H' ioniem, pārvēršas par NO un H_2O . Lai atņemtu NO_3' ionam 2 skābekļa atomus, ir vajadzīgi 4 H' ioni; bet tāda reakcija var notikt tikai tad, ja slāpekļa atoms no +V-vērtīga pārvēršas par +II-vērtīgu, uzņemot 3 elektronus.



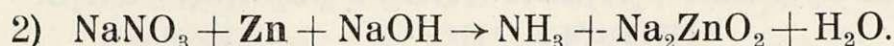
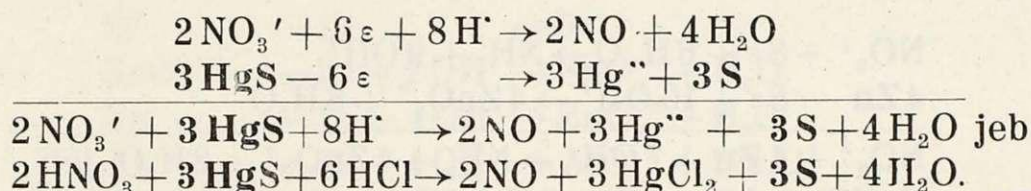
Nolīdzinājumu sastādot, jāņem vērā arī lādiņu skaits: abās pusēs tam vajaga būt vienādam. Elektronus skaita par negatīviem, ja tiem priekšā ir plus (+) zīme, jo tie jau pēc savas dabas ir negatīvi, un par pozitīviem lādiņiem, ja tiem priekšā ir minus (-) zīme. Šinī nolīdzinājumā kreisajā pusē ir 4 negatīvie un 4 pozitīvie lādiņi, kopsummā nulle. Labajā pusē lādiņu nav.

Reducētājs HgS, pārvērsdamies par Hg⁰ un S, zaudē 2 elektronus, jo S atoms oksidējas no —II-vērtīga par 0-vērtīgu.

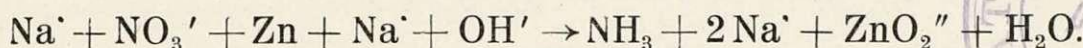


Arī te lādiņu skaits abās pusēs ir vienāds, jo -2ε līdzinās 2 pozitīviem lādiņiem.

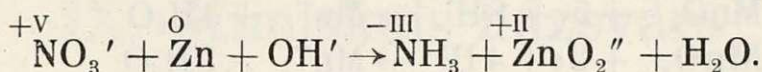
Kopējā nolīdzinājumā atdoto un uzņemto elektronu skaitam vajaga būt vienādam, tādēļ oksidētāja nolīdzinājums jāreizina ar 2 un reducētāja nolīdzinājums ar 3. Saskaitot abus nolīdzinājumus, dabū kopējo, kur elektroni vairs neieiet.



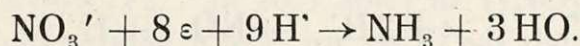
Ionu nolīdzinājums ir



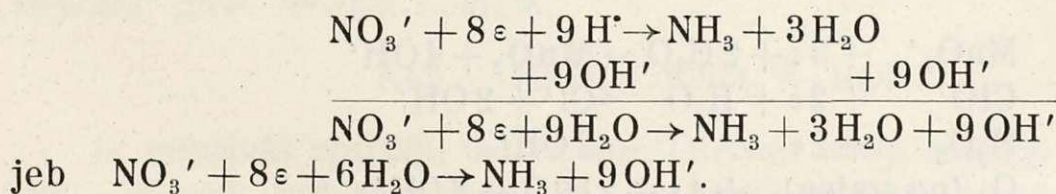
Pēc Na' iona nosvītrošanas, kas šinī reakcijā nedarbojas, paliek



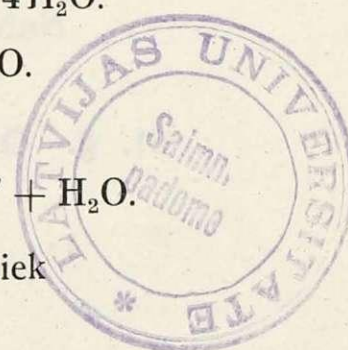
Oksidētājs NO₃' ions, pārvērsdamies par NH₃ molekulu, uzņem 8 elektronus, jo slāpekļa atoms reducējas no +V-vērtīga par —III-vērtīgu. Tas var notikt tikai tad, ja slāpekļa atomam var pievienoties ūdeņradis resp. ūdeņraža ioni, bet tādu nolīdzinājumā nav. Reakcija būtu viegli sprotama, ja šķīdums būtu skābs. Tad ar NO₃' reaģētu H' ioni.



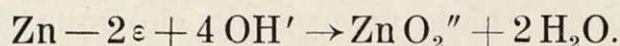
Mēģinājumi rāda, ka šāda reakcija viegli norit arī bāziskā šķīdumā. H' ioni atrodami arī bāziskā šķīdumā, kaut gan ļoti mazā daudzumā (81), tomēr reakcijas nolīdzinājumā tos nevar ievest. Izpalīdzēties šai gadījumā var tā, ka pieskaita atrastajam nolīdzinājumam skābā šķīdumā abās pusēs tik daudz OH' ionu, ka lai visi H' ioni tiktu saistīti.



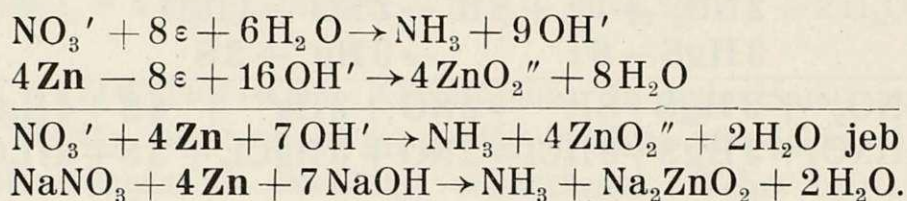
Atrastais nolīdzinājums rāda, ka bāziskā šķīdumā H' ionus atskalda ūdens molekulas, pie kam pāri paliek OH' ioni.



Reducētājs Zn oksidējas par ZnO_2'' , zaudējot 2 elektronus un pievienojot skābekli. Reakcijas gaitu var iedomāties tādu, ka sākumā Zn, atskaidot 2 elektronus, pārvēršas par Zn'' ionu, kas baziskā šķīdumā tūlīt reaģē ar $2OH'$ ioniem un rada $Zn(OH)_2$. Amfoterāis $Zn(OH)_2$, stiprai bāzei NaOH klātesot, reaģē kā skābe un ar turpmākiem $2OH'$ rada cinkātionu, ZnO_2'' . Visas reakcijas fāzes kopā saņemot, dabū nolīdzinājumu

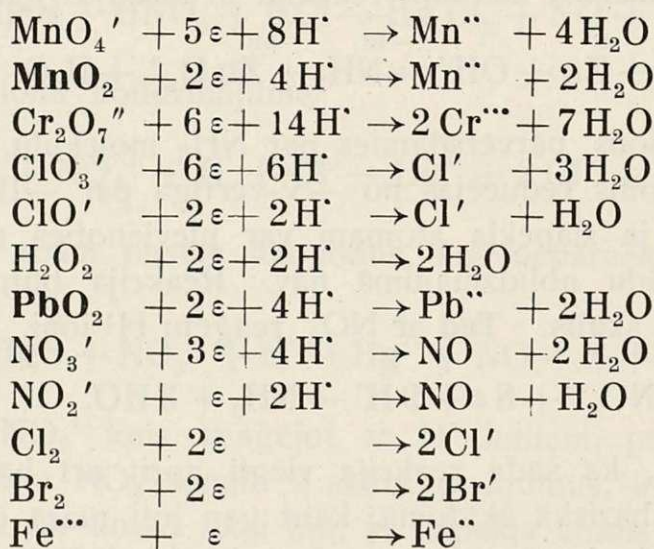


Šā nolīdzinājuma abas puses vēl jāreizina ar 4, jo oksidētāja reakcija darbojas 8 elektroni.

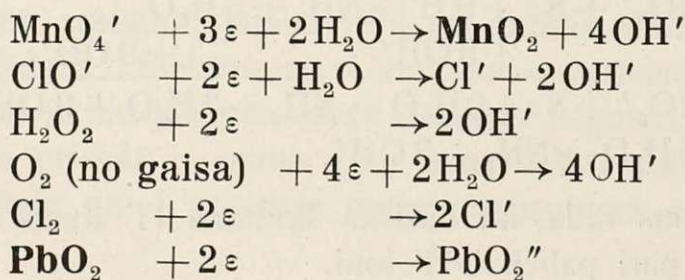


61. §. Oksidētāju ionu reakciju schemas.

Skābā šķīdumā.

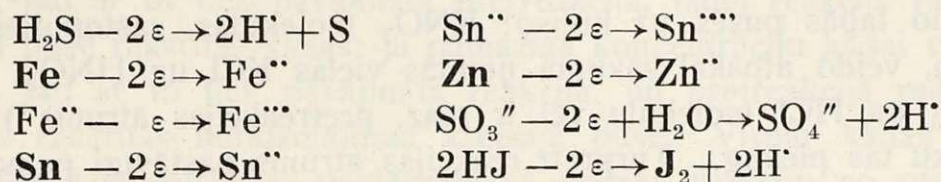


Baziskā šķīdumā.

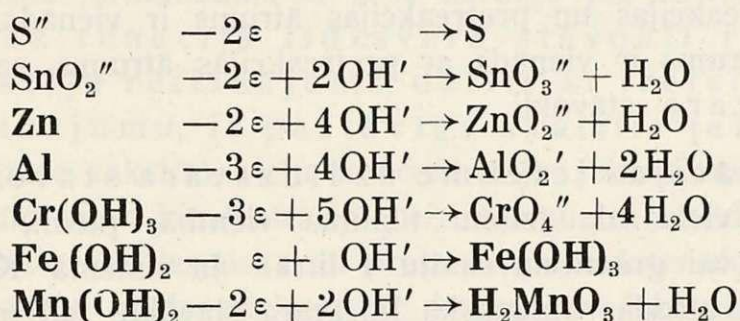


62. §. Reducētāju ionu reakciju schemas.

Skābā šķīdumā.



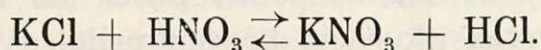
Baziskā šķīdumā.



IX. Ķīmiskais līdzsvars

63. §. Apgriezeniskās reakcijas var vadīt divos pretējos virzienos. Apstākļi, kas nosaka reakcijas virzienu, var būt dažādi: reaģējošo vielu koncentrācijas, temperatūras, ārējā spiediena maiņas u. c. Ja nemainās apstākļi, kādos norit kāda apgriezeniska reakcija, tad tā galu galā nonāk līdzsvara stāvoklī.

Līdzsvara stāvoklis. Ja KCl aplej ar HNO_3 skābi, tad pa daļai notiek apmaiņas reakcija: rodas KNO_3 un HCl , bet daļa KCl un HNO_3 paliek nepārmainījusies. Tādēļ šķīdumā atrodamas 4 vielas: sākumā ņemtās KCl un HNO_3 un reakcijā iegūtās KNO_3 un HCl . Gluži tās pašas vielas rodas, ja sākumā ņem KNO_3 un HCl ; tad no apmaiņas rodas KCl un HNO_3 . Abas šās reakcijas virziena ziņā ir pretējas, tādēļ vienu sauc par reakciju, bet otru par pretreakciju un simboliski apzīmē ar divām vienotrai pretī vērstām šautrām.



Ja nemainās apstākļi, tad iestājas līdzsvars starp reakciju un pretreakciju. Sākumā, kad abas vielas KCl un HNO_3 vēl nav sajaukušas, nav arī reakcijas. Kad sastopas KCl molekulas ar HNO_3 molekulām, notiek apmaiņa, un šķīdumā rodas KNO_3 un HCl molekulas. Jo tālāk iet reakcija

virzējās šautras virzienā, no kreisās puses uz labo, jo vairāk rodas KNO_3 un HCl molekulu un jo mazāk paliek sākumā ņemto vielu KCl un HNO_3 molekulu. Reizē ar to sākas pretreakcija, kas norit apakšējās šautras virzienā, no labās puses uz kreiso: KNO_3 molekulas, sastopoties ar HCl molekulām, veido atpakaļ sākumā ņemtās vielas KCl un HNO_3 . Sākumā, kad KNO_3 un HCl molekulu vēl ir maz, pretreakcijas ātrums*) ir mazs, bet ar laiku tas pieaug. Turpretī reakcijas ātrums pastāvīgi pamazinās sakarā ar sākumā ņemto vielu pārveidošanos. Viegli saprotams, ka beidzot starp reakciju un pretreakciju iestājas līdzsvars: cik molekulu kādā noteiktā laika sprīdī no katras vielas reakcijā sairst, tikpat to atkal rodas pretreakcijā. Tad reakcijas un pretreakcijas ātrums ir vienāds. Šo stāvokli, kad reakcijas ātrums ir vienāds ar pretreakcijas ātrumu, sauc par dinamiskā līdzsvara stāvokli.

Koncentrācijas ietekme uz līdzsvara stāvokli. Par koncentrāciju sauc vielas daudzumu tilpuma vienībā, piem., grammolekulu, gramekvivalentu vai gramionu skaitu 1 litrā. Ja sistema $\text{KCl} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{HCl}$ atrodas dinamiskā līdzsvara stāvoklī, tad noteiktā tilpuma vienībā, piem., 1 cm^3 , atrodas arī noteikts visu 4 sastāvdaļu molekulu skaits. Un lai gan pastāvīgi, molekulām sastopoties, notiek apmaiņas reakcijas un no $\text{KCl} + \text{HNO}_3$ molekulu sairšanas rodas jaunas KNO_3 un HCl molekulas, taču tai pašā laika sprīdī no KNO_3 un HCl molekulu sastapšanās rodas atpakaļ tikpat daudz KCl un HNO_3 molekulu.

Līdzsvara stāvoklis mainās, ja palielina vai pamazina koncentrāciju kādai no līdzsvarā esošām vielām. Ja šķīdumā ievestu vēl HNO_3 skābi, tad tilpuma vienībā, piem., 1 cm^3 , palielinātos arī HNO_3 molekulu skaits, un KCl molekulas biežāk sastaptos ar HNO_3 molekulām, nekā tas bija priekš tam, tādēļ reakcija kļūtu spēcīgāka par pretreakciju (reakcijas ātrums būtu lielāks par pretreakcijas ātrumu) un viena daļa KCl vēl pārvērstos par KNO_3 un HCl , līdz kamēr iestātos jauns līdzsvara stāvoklis. Jaunais stāvoklis atšķirtos no iepriekšējā ar to, ka tagad tilpuma vienībā būtu mazāk KCl , bet vairāk HNO_3 , KNO_3 un HCl molekulu. No tā redzams, ka HNO_3 koncentrācijas palielināšana veicina reakciju virzienā no kreisās puses uz labo, pārbīda līdzsvaru uz labo pusi, t. i. veicina labajā pusē rakstīto vielu rašanos. Gluži tas pats notiktu, ja palielinātu KCl koncentrāciju.

Pretreakciju, t. i. virzienā no labās puses uz kreiso, var veicināt, ja palielina labajā pusē rakstīto vielu koncentrāciju. Vispār, jebkuŗas līdzsvarā esošās vielas koncentrācijas palielināšana veicina reakciju virzienā uz otru pusi.

*) Par reakcijas ātrumu sauc reakcijā pārveidotās vielas daudzuma attiecību pret laiku, kuŗā reakcija ir notikusi.

Reakcijas vai pretreakcijas pastiprināšanu vai pavājināšanu var panākt arī ar kādas līdzsvarā esošas vielas koncentrācijas pamazināšanu. Ja pamazina koncentrāciju kādai vielai, kas nolīdzinājumā ir rakstīta labajā pusē, tad ar to tiek pavājināta pretreakcija, tādēļ reakcijā radīsies vēl klāt labajā pusē rakstītās vielas; ja pamazina koncentrāciju kādai vielai kreisajā pusē, tad ar to tiek pavājināta reakcija, un pretreakcijā radīsies klāt vielas, kas rakstītas nolīdzinājuma kreisajā pusē. Vispār kādas līdzsvarā esošas vielas koncentrācijas pamazināšana veicina reakciju no otras puses.

64. §. Darbīgo jeb aktīvo masu likums. Apcerētās parādības par līdzsvara pārbīdišanos atkarībā no reaģējošo vielu koncentrācijas maiņas var izteikt matemātiskā formulējumā ar t. s. darbīgo jeb aktīvo masu likumu: apgriezeniskā reakcijā līdzsvara stāvoklī radušos vielu koncentrāciju reizinājums, dalīts ar izejvielu koncentrāciju reizinājumu, ir pastāvīgs skaitlis jeb konstanta. Parasti labajā pusē rakstīto vielu koncentrāciju reizinājumu daļa ar kreisajā pusē rakstīto vielu koncentrāciju reizinājumu un nolīdzinājumu rakstā tā, lai reakcija būtu eksotermiska un pretreakcija endotermiska. Vielu koncentrāciju simboliski mēdz apzīmēt ar kantainām iekavām [] ap vielas ķīmisko simbolu. Reakcijai $\text{KCl} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{HCl}$ darbīgo masu likuma izteiksme ir

$$\frac{[\text{KNO}_3] \cdot [\text{HCl}]}{[\text{KCl}] \cdot [\text{HNO}_3]} = K,$$

kur simboli $[\text{KNO}_3]$, $[\text{HCl}]$ u. t. t. ir mainīgi algebriski lielumi, kas apzīmē iekavās ņemto vielu grammolekulu skaitu tilpuma vienībā, bet K ir **pastāvīgs skaitlis**, kas nemainās, ja mainās vielu koncentrācijas, bet mainās, ja mainās temperatūra. Lai varētu spriest, kā jārikojas, kad grib KCl ar HNO_3 pārvērst par KNO_3 , no darbīgo masu likuma izteiksmes atrod $[\text{KNO}_3]$ lielumu:

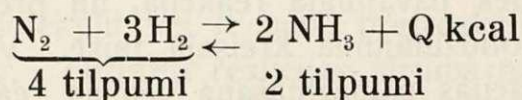
$$[\text{KNO}_3] = \frac{[\text{KCl}] \cdot [\text{HNO}_3]}{[\text{HCl}]} \cdot K$$

$[\text{KNO}_3]$ lielums pie dotā KCl daudzuma pieaug, ja pieaug $[\text{HNO}_3]$ vai pamazinās $[\text{HCl}]$. Pārvēršanas reakciju var sekmēt, ja palielina HNO_3 koncentrāciju vai pamazina HCl koncentrāciju, piem., ar iztvaicēšanu. Tiešām, iztvaicējot vairāk reiz KCl ar HNO_3 , to pilnīgi var pārvērst par KNO_3 .

Ja apgriezeniskas reakcijas nolīdzinājumā kāda viela ņem dalību ar vairākām molekulām, tad koeficienti pie šām molekulām darbīgo masu izteiksmē ņemami par pakāpes rādītājiem pie šo vielu koncentrācijām. Vispār, ja $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$, tad $\frac{[\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n} = K$, kur A , B , C un D apzīmē darbīgās vielas, bet m , n , p un q šo vielu molekulu skaitu reakcijas nolīdzinājumā un K konstantu.

Darbīgo masu likumu atrada Guldberg's un Waage 1867. gadā.

65 §. Ārējā spiediena ietekme uz līdzsvara stāvokli ir manāma apgrīzeniskās gāzveidīgo vielu reakcijās un tikai tad, ja reakcija norit ar tilpuma maiņu. Spilgts piemērs tam ir ammonjaka sinteze no elementiem.



Tā kā reakcija norit ar tilpuma samazināšanos, bet pretreakcija ar tilpuma palielināšanos, tad ārējā spiediena pieaugums sekmē un pārbīda līdzsvaru no kreisās uz labo pusi. Turpretī ārējā spiediena pamazināšanās sekmē pretreakciju un pārbīda līdzsvaru no labās puses uz kreiso. Tas redzams no tabulas, kur 500° temperatūrā līdzsvara stāvokli ir dotas skaitliskās attiecības procentos starp kreisajā un labajā pusē rakstītām vielām.

Spiediens atm.	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ %	NH_3 %
1	99,87	0,13
100	89,6	10,4
200	82,4	17,6
600	57,9	42,1

Ja reakcija nenorit ar tilpuma maiņu, tad ārējā spiediena maiņa reakcijas līdzsvaru neietekmē.

66. §. Temperatūras ietekme uz līdzsvara stāvokli. Katrā ķīmiskā reakcijā enerģija atdalās vai arī tiek saistīta. Ja reakcija ir eksotermiska, tad pretreakcija ir endotermiska. Ja kāda sistema atrodas līdzsvara stāvoklī pastāvīgā temperatūrā, tad temperatūras maiņa līdzsvaru izjauc. Ja reakcija ir eksotermiska, tad tās norise prasa tādus apstākļus, lai reakcijā atdalītais siltums varētu izklīst, tādēļ temperatūras pazemināšana veicina eksotermisku reakciju; zemākā temperatūrā reakcijas siltums vieglāk var izklīst nekā augstākā. Lai noritētu pretreakcija, kas ir endotermiska, vielām siltums ir jāuzņem no ārienes, kas vieglāk notiek augstākā temperatūrā. Tādēļ temperatūras celšanās veicina pretreakciju. Vispār, temperatūras pazemināšana pārbīda līdzsvaru eksotermiskās reakcijās uz labo pusi, bet temperatūras paaugstināšana — pretējā virzienā. Šo likumību labi raksturo ammonjaka sinteze no elementiem, kas ir eksotermiska; pretējā reakcija — ammonjaka sadalīšanās par brīvu slāpekli un ūdeņradi ir endotermiska. Līdzsvara skaitļus pie mainīgas temperatūras un nemainīga spiediena atrodam sekojošās tabulas I, II un III vertikālajās ailēs, kas atbilst spiedieniem 1 atm., 100 atm. un 200 atm.

Temperatūra	I (1 atm.)		II (100 atm.)		III (200 atm.)	
	$N_2 + 3H_2$ 0/0	NH_3 0/0	$N_2 + 3H_2$ 0/0	NH_3 0/0	$N_2 + 3H_2$ 0/0	NH_3 0/0
200°	84,7	15,3	19,4	80,6	14,2	85,8
300°	97,8	2,2	47,9	51,1	37,2	62,8
400°	99,56	0,44	74,9	25,1	63,7	36,3
500°	99,87	0,13	89,6	10,4	82,4	17,6
600°	99,95	0,05	95,5	4,5	91,7	8,3
700°	99,98	0,02	97,9	2,1	95,9	4,1

Ja temperatūra ir 200°, tad zem 1 atm. spiediena līdzsvara stāvoklim atbilst maisījums ar 15,3% NH_3 un 84,7% $N_2 + 3H_2$; ja temperatūra ceļas līdz 700°, tad zem tā paša spiediena maisījumā līdzsvara stāvoklī ir tikai 0,02% NH_3 .

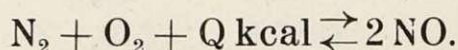
Temperatūras maiņa pārbīda līdzsvaru ne tikai gāzveidīgo vielu reakcijās, bet visās bez izņēmuma apgriezeniskās reakcijās.

67. §. Līdzsvara iestāšanās ātrums atkarībā no temperatūras. Reakciju ātrums pieaug ar temperatūras celšanos. Istabas temperatūrā norit ļoti lēni arī eksotermiskās reakcijas, daudzas pat nemaz nenorit. Tādēļ bieži reakciju gaitu ievada ar sildīšanu. Temperatūrai ceļoties par 10 grādiem apmēram divkāršojas arī reakcijas ātrums.

Ta kā līdzsvara iestāšanās apgriezeniskās reakcijās ir atkarīga no reakcijas ātruma, tad istabas temperatūrā, kur reakcijas ātrums ir bezgalīgi mazs, daudzas vielas un to maisījumi var atrasties stāvoklī, kas neatbilst līdzsvaram. Šā paša iemesla dēļ daudzas rūpniecībā svarīgas eksotermiskas reakcijas izdara paaugstinātā temperatūrā, kur līdzsvara apstākļi gan ir nelabvēlīgāki, bet kur reakcija norit ar praktiski izmantojamu ātrumu. Tādas reakcijas ir NH_3 iegūšana no elementiem (pie 500°), SO_2 oksidēšana ar gaisa skābekli par SO_3 (pie 380°) u. c. Istabas temperatūrā šās reakcijas nenorit, jo līdzsvara stāvoklis varētu iestāties tikai bezgalīgi ilgā laikā.

Līdzsvara „iesaldēšana“. To apstākļi, ka zemās temperatūrās reakcijas norit ar mazu ātrumu un ka līdzsvars iestājas ļoti lēni, var derīgi izmantot dažās endotermiskās reakcijās. Ja līdzsvars iestātos momentāni visās temperatūrās, tad endotermisko reakciju produktus zemās temperatūras nemaz nevarētu iegūt, jo temperatūrai kritoties tie atkal sadalītos. Bet tā kā reakcijas ātrums pamazinās apmēram divreiz, ja temperatūra krītas par 10°, tad zemās temperatūrās līdzsvars iestājas ļoti lēni. Ja kādas endotermiskas reakcijas produkti, kas iegūti augstā temperatūrā, atdziest ātrāk nekā spēj iestāties līdzsvars, tad, temperatūrai vēl vairāk pazeminoties, sistema nonāk tādā temperatūrā, kur tā vispār vairs nespēj līdzsvaroties, jo reakcijas ātrums ir bezgalīgi mazs. Temperatūrai krītoties, pretreakcija paliek arvienu gausāka, un ja istabas temperatūrā tā vairs nav novērojama,

tad endotermiskais reakcijas produkts var pastāvēt gadiem ilgi. Tādu strauju endotermiskās reakcijas produktu atdzesēšanu, kam nespēj sekot līdzsvara stāvoklis, sauc par līdzsvara iesaldēšanu. Klasisks piemērs tam ir slāpekļa oksīda iegūšana no gaisa. Reakcija norit ļoti augstā temperatūrā un ir endotermiska.



Līdzsvars iestājas pie 2500° 0,01 sek., 2100° 5 sek., bet pie 1500° 11/4 dienās. Reakcijas produktus lēni atdzesējot, dabū atpakaļ brīvus slāpekli un skābekli, bet ātri atdzesējot var iegūt 1,5—2% NO no teoretiskā daudzuma. Istabas temperatūrā NO ir pilnīgi stabils, lai gan tā sadalīšanās reakcija ir eksotermiska.

68. §. Katalizātori. Par katalizātoriem sauc vielas, kas ar savu klātbūti paātrina kādas reakcijas gaitu, bet kas pašas pie tam nepārmainās un neietilpst reakcijas produktos. Katalizātoru darbību līdz šim vēl nav izdevies pilnīgi noskaidrot. Visticamāks liekas uzskats, ka katalizātoriem piekrīt starpnieku loma: tie uzņem kādu vielu vai elementu un tūlīt to atdod otrai vielai pārveidotu vai in statu nascendi, vai arī atdala to brīvā veidā. Tā MnO₂ un citi oksīdi veicina skābekļa atskaldīšanos no KClO₃. Var iedomāties, ka sākumā KClO₃ oksidē MnO₂ par kādu augstāku mangana oksīdu, kas paaugstinātā temperatūrā tūlīt saskaldās par brīvu O₂ un MnO₂. Platīna putekli veicina skābekļa pievienošanos SO₂ gāzei. Te var iedomāties, ka Pt izšķīdina sevī skābekli un to atdala atomu veidā. Tāpat dzelzs, urāns, osmijs katalizē ammonjaka sintezi no elementiem. Katalizātori, protams, veicina līdzsvara iestāšanos un ar to paceļ reakcijas ātrumu. Ir arī vielas, kas daudzas reakcijas padara gausākas; tās sauc par antikatalizātoriem.

69. §. Le Šateljē (Le Chatelier) jeb spaida mazināšanās likums. Ja kādai līdzsvarā esošai sistēmai, kas var pārveidoties, uzliek kādu spaidu, tad sistēmas līdzsvars pārvietojas tā, ka uzliktais spajds kļūst mazāks. Ar „spaida uzlikšanu“ te apzīmē apstākļu maiņu, kādos sistēma pirms tam atradās līdzsvara stāvoklī, proti: temperatūras, spiediena vai arī kādas koncentrācijas maiņu. Visu šo apstākļu maiņas ietekme uz sistēmu ir jau apcerēta. Temperatūras celšanās veicina endotermisko reakciju, krišanās eksotermisko. Ja pēkšņi paceļ temperatūru kādai līdzsvarā esošai sistēmai, tad sākas endotermiska reakcija, un līdzsvars pārbīdās tā, ka daļa siltuma tiek saistīta (66) un pārvērsta par ķīmisko enerģiju, kādēļ sistēmas temperatūra, jaunam līdzsvaram iestājoties, kritas. Pēkšņa temperatūras pazemināšana, turpretī, ierosina eksotermisku reakciju, un sistēmas temperatūra, iestājoties jaunam līdzsvaram, mazliet atkal paceļas. Tā-

pat ārējā spiediena pacelšana gāzveidīgo vielu reakcijā sekmē tādu reakciju, kas ir saistīta ar tilpuma samazināšanos, bet spiediena pamazināšana veicina reakciju, kuŗas rezultātā ir tilpuma palielināšanās. Abu šo apstākļu — temperatūras un spiediena ietekmi var atrast tabulā (66). Arī koncentrācijas maiņa ietekmē līdzsvara pārbīdīšanos tādā virzienā, ka jaunam līdzsvaram iestājoties pēkšņi paceltā koncentrācija pamazinās, bet pēkšņi pamazinātā palielinās. Visos gadījumos apstākļu maiņai no ārienes seko tāda līdzsvara pārbīdīšanās sistēmā, kas ir savienota ar izdarītās maiņas skaitliskās vērtības samazināšanos. Šis likums paredz ikviena apstākļa maiņas rezultātu. Tas dod iespēju visos gadījumos viegli orientēties, kā ietekmēs apgriezeniskas reakcijas gaitu viena vai otra apstākļa maiņa.

Disociācijas konstanta.

70. §. Visas ionizēšanās reakcijas ūdens šķīdumā ir apgriezeniskas līdzsvara reakcijas. Nedisociētā daļa te atrodas līdzsvarā ar disociēto, piem.:



Piemērojot šai reakcijai darbīgo masu likumu, dabū izteiksmi

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}'] \cdot [\text{H}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K,$$

kur simboli $[\text{CH}_3\text{COO}']$, $[\text{H}']$ un $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ skaitliski apzīmē iekavās ņemto ķīmisko individu koncentrāciju, t. i. gramionu un grammolekulu skaitu 1 litrā šķīduma. Konstantas K skaitlisko nozīmi var atrast, ja ir zināms etiķskābes disociācijas grāds kādas noteiktas koncentrācijas šķīdumā. Etiķskābes disociācija 0,1 n šķīdumā ir 0,013 jeb 1,3%. Tas nozīmē, ja 1 litrā šķīduma atrodas 0,1 daļa gramekvivalenta CH_3COOH , tad no šās desmitās daļas ionu veidā ir $0,1 \times 0,013 = 0,0013$ gramekvivalentu. Tāda tad ir $\text{CH}_3\text{COO}'$ iona un arī H' iona koncentrācija, jo abi šie ioni rodas vienādā daudzumā: $[\text{CH}_3\text{COO}'] = [\text{H}'] = 0,0013$ gr. ekv./l. Nedisociētā daļa tad ir atlikums no $0,1 - 0,0013 = 0,0987$ gr. ekv. l. (jeb $0,1 \times 98,7\% = 0,0987$). Ieliekot šos skaitļus darbīgo masu likuma izteiksmē, dabū

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}'] \cdot [\text{H}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,0013 \cdot 0,0013}{0,0987} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

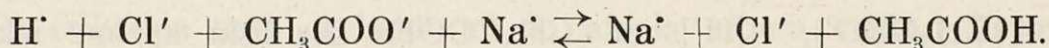
Šo līdzsvara konstantu ionizēšanās reakcijās sauc par disociācijas konstantu. Tā raksturo skābes vai bāzes stiprumu, un ar tās palīdzību var aplēst dažādus līdzsvara pārbīdījumus disociācijas reakcijās. Taču jāņem vērā, ka tāda konstanta ir tikai vidējiem un vājiem elektrolītiem un ne pārāk koncentrētos šķīdumos. Stipri disociēti elektrolīti neseko darbīgo masu likumam.

71. §. Kā var pamazināt H' un OH' ionu koncentrāciju. Analitiskā praksē bieži ir jāpamazina šķīduma skābums vai baziskums, neatšķaidot to pārāk daudz ar ūdeni un nepieliekot tam sārmu vai skābi.

Ja šķīdums ir skābs no kādas stipras skābes, tad H' ionu koncentrāciju var pamazināt, pieliekot tam kādas vājas vai vidējas skābes sāli. Tad stiprākā skābe izspiež no sāls vājāko. Tas notiek uz līdzsvara pamata. Ja HCl skābei pieliek nātrija acetātu, CH₃COONa, tad šķīdumā atrodas 4 ioni: H', Cl', Na' un CH₃COO'. Visi šie ioni pēc šo vielu disociācijas grada ieiet šķīdumā ar lielu koncentrāciju, jo abas vielas ir stipri disociētas. No šo ionu citādas kombinācijas var rasties NaCl, kas arī ir stipri disociēts, un CH₃COOH. Pēdējā atrodas uz robežas starp vidējām un vājām skābēm. Tādēļ H' ioni, sastopoties ar CH₃COO' ioniem, savienojas par nedisociētu etiķskābi tik ilgi, līdz kamēr rodas līdzsvara stāvoklis starp H' un CH₃COO' ionu koncentrācijām un nedisociētās CH₃COOH koncentrāciju, kuŗu izteic disociācijas konstanta $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Tādēļ pirmatnējā H' koncentrācija stipri samazinās, un ja abas vielas ir ņemtas ekvivalentos daudzumos, tad šķīduma skābums ir tāds, kāds ir ekvivalentas koncentrācijas etiķskābei. Reakciju, kas te norit, var izteikt ar nolīdzinājumu



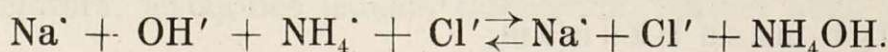
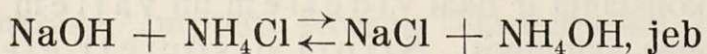
jeb ionu nolīdzinājumā



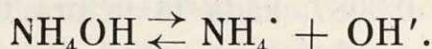
Ņemot vērā, ka CH₃COOH ir daudzreiz mazāk disociēta nekā HCl, tā šē ir ieviesta nolīdzinājumā nedisociētā veidā. Acetāti, kas šķīdumā ienāk stipri disociētā CH₃COONa veidā, saista H' ioni un tā pamazina šķīduma skābumu.

Skaitliski H' ionu koncentrācijas samazināšanos var aplēst no abu skābju disociācijas pakāpēm. HCl skābe 2n šķīdumā ir disociēta 66%, bet CH₃COOH tikai 0,2%. Ja divnormālā HCl skābē būtu ievesti 2 gram-ekvivalenti litrā CH₃COONa, tad HCl skābes vietā šķīdumā būtu divnormāla CH₃COOH, un H' ionu koncentrācijas samazināšanās būtu 66 : 0,2 = 330 reiz. Bet ja operētu ar 0,1n šķīdumu, tad samazināšanās būtu 93 : 1,3 ≈ 70 reiz.

Līdzīgā kārtā var pamazināt OH' ionu koncentrāciju, ja šķīdumam, kuŗā atrodas stipra baze, pieliek kādas vidējas vai vājas bāzes sāli. Tad stiprākā baze izspiež vājāko no sāls uz līdzsvara pamata, kas iestājas starp OH' ioniem un vājākās bāzes kationiem.

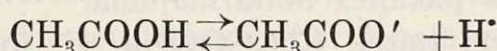


NH₄OH samērā ar NaOH ir maz disociēts ($\alpha = 1,4\%$), tādēļ OH' ionu koncentrāciju maisījumā noteic NH₄' ionu koncentrācija līdzsvara reakcijā



Tā kā NH₄' no NH₄Cl ieiet šķīdumā ar lielu koncentrāciju, tad NH₄' un OH' tik ilgi savienojas par nedisociētu NH₄OH, kamēr iestājas līdzsvars, kas atbilst NH₄OH disociācijas gradam un darbīgo masu likumam. Skaitliski OH' ionu koncentrācijas samazināšanos var aplēst tāpat kā sistemā HCl + CH₃COONa, pieņemot, ka 0,1 n šķīdumā NaOH disociācijas grāds ir 90% un NH₄OH — 1,4%.

Turpmāka H' un OH' ionu koncentrācijas samazināšana. Kopējā iona ietekme. H' ionu koncentrāciju kādas vāji vai vidēji disociētas skābes šķīdumā var pamazināt, ievēdot šķīdumā kādu šās skābes sāli. Sālis vispār ir stipri elektrolīti. K', Na' un NH₄' sālis, arī tad, ja to sastāvā ir divvērtīgs anions, 0,1 n šķīdumā ir disociētas pāri par 70%. Ievēdot sāli ar līdzīgu anionu vājas vai vidējas skābes šķīdumā, var dabūt šās skābes anionu koncentrāciju, kas 100 un vairāk reiz ir lielāka par aniona koncentrāciju tīras skābes šķīdumā. Palielinātā koncentrācija veicina pretreakciju no labās puses uz kreiso. Ja etiķskābes šķīdumam pieliek CH₃COONa, tad reakcija



no CH₃COO' koncentrācijas palielināšanas norit pretreakcijas virzienā no labās puses uz kreiso tik ilgi, kamēr iestājas jauns līdzsvars starp CH₃COO' un H' ionu koncentrācijām no vienas un nedisociētās CH₃COOH koncentrāciju no otras puses. Šā līdzsvara matematisko izteiksmi pēc darbīgo masu likuma dabū no tīras etiķskābes disociācijas ūdens šķīdumā.

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}'] \cdot [\text{H}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Tā paliek spēkā arī tad, ja [CH₃COO'], [H'] un [CH₃COOH] mainās jebkurās robežās. Tādēļ to var lietot H' ionu koncentrācijas aplēšanai arī tad, ja šķīdumā ir klāt CH₃COONa, kas lielā mērā paaugstina CH₃COO' ionu koncentrāciju.

$$[\text{H}'] = K \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}']}.$$

Tīrā etiķskābē 0,1 n šķīdumā [H'] = [CH₃COO'] = 0,0013 gr. ekv./l. (70). Pieliekot šķīdumam 0,1 gramekvivalenta litrā sausa (lai nemainītos tilpums un lai vienkāršāka būtu aplēse) CH₃COONa, kas tad arī būtu 0,1 n šķīdumā, un ar disociācijas gradu 86%, dabūtu CH₃COO' ionu koncentrāciju $0,1 \times \frac{86}{100} = 0,086$ gr. ekv./l. Pašas etiķskābes anionus CH₃COO' var vērā

neņemt; to samērā ir maz, un tie pazūd no šķīduma, savienojoties ar H^+ ioniem. Pretreakcijai pieņemoties, palielinās nedisociētās etiķskābes koncentrācija. Tā var pieaugt no 0,0987, kāda tā ir tīrā 0,1 n etiķskābē, līdz 0,1 gr. ekv./l. (70). Pēdējā gadījumā visi H^+ ioni būtu saistīti nedisociētā CH_3COOH , un $[H^+]$ būtu nulle. Tai laikā, kad $[H^+]$ mainās no 0,0013, kāda tā ir tīrā 0,1 n etiķskābē, līdz bezgalīgi mazam lielumam, $[CH_3COOH]$ var mainīties tikai par 1,3%. Šā iemesla dēļ, nenodarot lielu kļūdu, darbīgo masu likuma izteiksmē var pieņemt $[CH_3COOH]$ par pastāvīgu lielumu, pielīdzinot to visas etiķskābes koncentrācijai, šinī gadījumā — 0,1 gr. ekv./l. Tad dabū, ka H^+ ionu koncentrācija ir pretēji proporcionāla CH_3COO^- ionu koncentrācijai.

$$[H^+] = K \cdot \frac{0,1}{[CH_3COO^-]}$$

Tīrā 0,1 n etiķskābē $[CH_3COO^-] = 0,0013$; kopā ar 0,1 n CH_3COONa tā ir 0,086 jeb $86 : 1,3 = 66$ reiz lielāka. Tādēļ $[H^+]$ ir 66 reiz mazāka nekā tīrā 0,1 n etiķskābē, proti $0,0013 : 66 = 0,00002$ gr. ekv./l.

Tādu pieņēmumu, ka nedisociētā daļa ir pastāvīgs lielums, var pieļaut tikai tad, kad skābe vai bāze ir disociēta ne vairāk par 2%. Pretējā gadījumā jāņem vērā arī nedisociētās daļas koncentrācijas maiņa, un tad $[H^+]$ ir apļēšama no otrās pakāpes nolīdzinājuma.

Pieliekot etiķskābei vēl vairāk CH_3COONa , H^+ ionu koncentrāciju var samazināt 500 un vēl vairāk reiz. To pašu var teikt par visām citām vidējām un vājām skābēm.

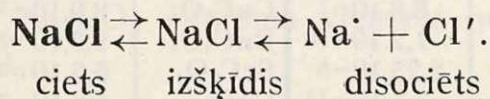
Līdzīgā kārtā var samazināt OH^- ionu koncentrāciju vidējās un vājās bāzēs, pieliekot kādu šās bāzes sāli. Ja pie NH_4OH , kas 0,1 n šķīdumā ir disociēts 1,4%, pieliek ekvivalentu daudzumu NH_4Cl , tad OH^- ionu koncentrācija samazinās apm. 66 reiz, jo abas vielas ir gandrīz tāpat disociētas kā CH_3COOH un CH_3COONa . Pieliekot vēl lielāku daudzumu NH_4Cl , OH^- ionu koncentrāciju NH_4OH šķīdumā var samazināt 500 un vēl vairāk reiz. To pašu var teikt arī par citām vidējām un vājām bāzēm.

72. §. Buferu šķīdumi. Vidēju vai vāju skābju maisījumus ar šo skābju sālim un vidēju vai vāju bāzu maisījumus ar šo bāzu sālim sauc par buferu šķīdumiem. Tādus šķīdumus ar noteiktu sastāvu un zināmu H^+ un OH^- ionu koncentrāciju lieto par standartšķīdumiem analitiskajā praksē salīdzināšanai, kad eksperimentāli jānosaka H^+ un OH^- ionu koncentrācija kādā šķīdumā.

Šķīdības jeb ionu reizinājums.

73. §. Elektrolīta līdzsvars piesātinātā šķīdumā atrodas īpatējā stāvoklī. Lai šķīdums būtu piesātināts, tam vajaga būt līdzsvarā ar to cieto vielu, ar kuŗu tas ir piesātināts. Ja šķīdumā vielas koncentrācija ma-

zinātos un tas vairs nebūtu piesātināts, tad daļa cietās vielas izšķīstu, līdz šķīdums atkal kļūtu piesātināts. Bet ja koncentrācija augtu, un šķīdums kļūtu pārsātināts, tad daļa izšķīdinātās vielas izkristalizētos uz cietās vielas virsmas, un šķīdums atkal būtu piesātināts. Cietās vielas klātbūte regulē koncentrāciju tā, ka šķīdums vienmēr paliek piesātināts ar šo vielu. Līdzsvara attiecības šķīdumā, kas, piem., piesātināts ar NaCl, var izteikt šādā nolīdzinājumā:



Lietojot šai reakcijai darbīgo masu likuma izteiksmi, dabū*)

$$\frac{[\text{Na}^{\cdot}] \cdot [\text{Cl}']}{[\text{NaCl}]} = K_1.$$

Ņemot vērā, ka piesātinātā šķīdumā nedisociētās daļas koncentrācija ir pastāvīgs lielums, saucēju par pielīdzināt kādam pastāvīgam skaitlim: $[\text{NaCl}] = K_2$ un to pārnest nolīdzinājuma labajā pusē.

$$[\text{Na}^{\cdot}] \cdot [\text{Cl}'] = K_1 \cdot K_2 = K \text{ (konstanta).}$$

Nolīdzinājuma kreisās puses izteiksme ir izšķīdinātās vielas kationa un aniona koncentrāciju reizinājums, bet labajā pusē ir pastāvīgs skaitlis. No tā izriet, ka kationa koncentrācija piesātinātā šķīdumā ir pretēji proporcionāla aniona koncentrācijai. Pastāvīgais skaitlis ir katrai sāļi raksturīgs lielums, un to sauc par ionu reizinājumu jeb šķīdības reizinājumu, kas nosaka šo ionu koeksistenci piesātinātā šķīdumā. Ja pieaugtu kationa koncentrācija, bet aniona koncentrācija paliktu tāda pati kā piesātinātā šķīdumā, tad ionu reizinājums resp. šķīdības reizinājums iznāktu lielāks par šai sāļi raksturīgo skaitli; tas nozīmētu, ka šķīdums ir pārsātināts, tādēļ daļa izšķīdinātās vielas izkristalizētos. Tas pats notiktu, ja pieaugtu aniona koncentrācija. Par to var eksperimentāli pārlicināties, pielejot piesātinātam NaCl šķīdumam koncentrētu NaNO_3 : tūlīt rodas NaCl nogulsnes; tāpat, ja pielej konc. HCl skābi, arī rodas NaCl nogulsnes. Pirmajā gadījumā pieaug Na^{\cdot} , otrajā Cl' koncentrācija, un ionu reizinājums abos gadījumos kļūst lielāks par konstantu K. No tā izriet likumība: vielas šķīdība pamazinās, ja šķīdumā ievieš kādu citu vielu, kurai ir kopējs ions ar izšķīdināto vielu. Tādēļ NaCl nešķīst konc. HCl skābē, bet NaNO_3 nešķīst konc. HNO_3 skābē. Tam ir liela nozīme analitiskajā praksē: nogulsnēšanas reakcijās reāģenta pārākums sekmē pilnīgāku nogulsnēšanu.

*) Cietā viela ar savu masu līdzsvarā nepiedalās; tā tikai palīdz uzturēt līdzsvaru.

74. §. Dažu vielu šķīdība ūdenī un to šķīdības reizinājums.

For- mula	Šķīdība		Šķīdības reizinājums	For- mula	Šķīdība		Šķīdības reizinājums
	g/1000 cm ³	gr.mol./ /1000 cm ³			g/1000 cm ³	gr.mol./ /1000 cm ³	
AgCl	1,5.10 ⁻³	1,1.10 ⁻⁵	1,2.10 ⁻¹⁰	CaCO ₃	1,3.10 ⁻²	1,3.10 ⁻⁴	1,7.10 ⁻⁸
AgBr	1,1.10 ⁻⁴	5,9.10 ⁻⁷	3,5.10 ⁻¹³	SrCO ₃	1,0.10 ⁻²	6,8.10 ⁻⁵	4,6.10 ⁻⁹
AgJ	3,0.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁸	1,7.10 ⁻¹⁶	BaCO ₃	1,7.10 ⁻²	8,6.10 ⁻⁵	7,4.10 ⁻⁹
AgCN	4,3.10 ⁻⁵	3,2.10 ⁻⁷	1,0.10 ⁻¹³	Ag ₂ CrO ₄	2,5.10 ⁻²	7,5.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻¹²
CaSO ₄	2,0.	1,5.10 ⁻²	2,25.10 ⁻⁴	BaCrO ₄	3,8.10 ⁻³	1,5.10 ⁻⁵	2,25.10 ⁻¹⁰
SrSO ₄	1,1.10 ⁻¹	6,0.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁷	CaC ₂ O ₄	8,0.10 ⁻³	6,2.10 ⁻⁸	3,8.10 ⁻⁹
BaSO ₄	2,5.10 ⁻³	1,1.10 ⁻⁵	1,2.10 ⁻¹⁰	BaC ₂ O ₄	9,2.10 ⁻²	4,1.10 ⁻⁴	1,7.10 ⁻⁷
PbSO ₄	4,2.10 ⁻²	1,5.10 ⁻⁴	2,25.10 ⁻⁸	SrC ₂ O ₄	6,6.10 ⁻²	3,8.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁷
AgCNS	1,4.10 ⁻⁴	8,4.10 ⁻⁷	7,1.10 ⁻¹³	CaF ₂	1,6.10 ⁻²	2,0.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻¹¹
PbCO ₃	1,1.10 ⁻³	4,1.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻¹¹	BaF ₂	1,3	7,5.10 ⁻³	1,7.10 ⁻⁶

75. §. Kā var pārvērst BaSO₄ par BaCO₃. Tīrā ūdenī BaSO₄ šķīst ļoti maz, tikai 1,1.10⁻⁵ gr. mol. litrā. BaSO₄ šķīdības reizinājums ir [Ba^{''}].[SO₄^{''}] = [1,1.10⁻⁵]² = 1,2.10⁻¹⁰. BaCO₃ šķīst 8,6.10⁻⁵ gr. mol. litrā (apm. 8 reiz vairāk nekā BaSO₄), un tā šķīdības reizinājums ir [Ba^{''}].[CO₃^{''}] = [8,6.10⁻⁵]² = 7,4.10⁻⁹. Visos gadījumos no ionu kombinācijām šķīdumā stabilāka ir tā viela, kuŗa mazāk šķīst; tā pirmā rada pārsātinātu šķīdumu un pirmā arī izkristalizējas. Tādēļ, lai panāktu BaSO₄ pārvēršanos par BaCO₃, jārada tādi apstākļi, kur BaCO₃ šķīst mazāk nekā BaSO₄. Tādi apstākļi ir koncentrētā Na₂CO₃ šķīdumā (apm. 4-normālā), kuŗ CO₃^{''} iona konc. ir liela, apm. 1 gramions litrā. Ieliekot šo skaitli BaCO₃ šķīdības reizinājumā, dabū

$$[\text{Ba}^{''}].[\text{CO}_3^{''}] = 7,4 \cdot 10^{-9}; [\text{Ba}^{''}].[1] = 7,4 \cdot 10^{-9},$$

no kurienes dabū

$$[\text{Ba}^{''}] = \frac{7,4 \cdot 10^{-9}}{[\text{CO}_3^{''}]} = \frac{7,4 \cdot 10^{-9}}{1} = 7,4 \cdot 10^{-9}.$$

Tīrā ūdenī no izšķīdušā BaCO₃ [Ba^{''}] = 8,6.10⁻⁵ gramioni litrā, bet Na₂CO₃ šķīdumā [Ba^{''}] = 7,4.10⁻⁹. No kopējā CO₃^{''} iona ievēšanas šķīdumā BaCO₃ šķīdība ir pamazinājusies 8,6.10⁻⁵:7,4.10⁻⁹ = 11600 reiz. Turpretī BaSO₄ šķīdība Na₂CO₃ šķīdumā ir tāda pati kā tīrā ūdenī, jo tam ar Na₂CO₃ nav kopēja iona. Tādēļ koncentrētā Na₂CO₃ šķīdumā BaSO₄ pamazām pārvēršas par BaCO₃.



Ciets BaSO₄ izšķīst, ionizējas, šķīdības reizinājums [Ba^{''}].[CO₃^{''}] pieaug šķīdums kļūst pārsātināts ar BaCO₃, tādēļ tas izkristalizējas, bet šķīdumā paliek SO₄^{''} ioni. Tas turpinās tik ilgi, līdz kamēr SO₄^{''} ionu koncentrācija pieaug tik liela, ka nospiež BaSO₄ šķīdību līdz BaCO₃ šķīdībai. Tad

*) Trekni iespiestie savienojumi apzīmē cietu vielu vai nogulsnes.

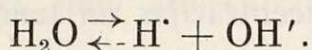
iestājas līdzsvars starp $\text{BaSO}_4 + \text{CO}_3''$ no vienas un $\text{BaCO}_3 + \text{SO}_4''$ no otras puses. Ja Na_2CO_3 šķīdumu, kas satur kaitīgos SO_4'' ionus, bet gandrīz nemaz nesatur Ba'' , nolej un tai vietā ņem jaunu Na_2CO_3 šķīdumu, tad BaSO_4 pārvēršanās par BaCO_3 turpinās, līdz kamēr šķīdumā atkal sakrājas SO_4'' ioni. Atkārtojot šo operāciju katrreiz ar jaunu Na_2CO_3 šķīdumu, visu BaSO_4 var pārvērst par BaCO_3 . Lai ātrāk iestātos līdzsvars, maisījumu vāra 15—20 min., to bieži saskalojot.

Ar 100 cm^3 4n Na_2CO_3 šķīduma vienreiz novārot var pārvērst apm. 1 g BaSO_4 par BaCO_3 .

Vēl gludāk norit pārvēršana, ja BaSO_4 sakausē ar 4 reiz lielāku daudzumu NaKCO_3 platīna tīģeli: te abas vielas ir šķīdrā veidā, tādēļ pārvēršanās norit vieglāk. Sakausējumam ņem nevis tīru Na_2CO_3 un ne tīru K_2CO_3 , bet abu šo vielu maisījumu, jo tad kušanas punkts ir zemāks, ap 700° . Katra no tām atsevišķi kust virs 800° .

76. §. Ūdens disociācija.

Arī ķīmiski tīrs ūdens saskaldās ionos, tikai ļoti mazā mērā.



Šī disociācija ir tik maza, ka 1 grammolekula ūdens (18 g) atrodas ionu veidā 10.000.000 litru ūdens jeb 1 litrā 10^{-7} grammolekulas. Šo skaitli atrod no ķīmiski tīra ūdens elektrovadīšanas spējas, ja tā temperatūra ir $+23^\circ$. Ūdens molekulas disociācija rodas H' un OH' ioni, skābe un bāze, abas vienādā daudzumā. Ķīmiski tīra ūdens reakcija ir neitrāla, tādēļ neitrālu reakciju ar skaitļiem apzīmē ar ūdeņraža ionu koncentrāciju, kas ir līdzīga tai, kāda ir ķīmiski tīrā ūdenī, proti $[\text{H}'] = 10^{-7}$.

Ūdens disociācijas konstanta jeb ionu reizinājums ir

$$[\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

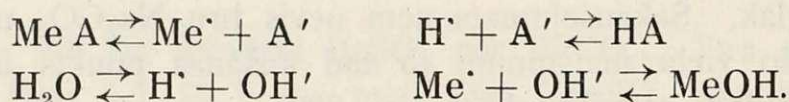
Šis skaitlis, 10^{-14} , nosaka H' un OH' ionu koeksistenci (kopā sadzīvošanu) jebkuŗā šķīdumā. Ja mainās viena ūdens iona koncentrācija, tad tūlī mainās pretēji proporcionāli arī otra iona koncentrācija tā, kā abu ionu koncentrāciju reizinājums ir 10^{-14} . Pietiek zināt tikai H' vai OH' iona koncentrāciju; otra iona koncentrāciju var atrast, dalot 10^{-14} ar zināmā iona koncentrāciju.

Viena no ūdens savādībām ir tā, ka ūdens disociācijas grads ir ļoti atkarīgs no temperatūras. Kamēr citi elektrolīti maina savu disociācijas gradu temperatūras robežās no 0° līdz 100° tik par dažām simtdaļām, ūdens disociācijas grads tai pašā temperatūras intervalā mainās lielā mērā: pie 100° tas ir 22 reiz lielāks nekā pie 0° . Pie 0° $[\text{H}'] = [\text{OH}'] = 10^{-7,74}$,

pie $18^\circ 10^{-7,12}$, pie $23^\circ 10^{-7}$, pie $50^\circ 10^{-6,63}$ un pie $100^\circ 10^{-6,12}$. Disociācijas konstanta jeb ionu reizinājums dažādās temperatūrās ir $[H'] \cdot [OH'] = [H']^2$. Pie 100° tā ir $10^{-6,12} \cdot 10^{-6,12} = 10^{-12,24}$.

Hidrolize.

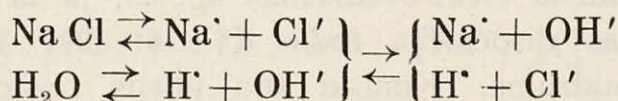
77. §. Tas apstāklis, ka arī ūdens elektrolitiski disociējas un rada H' un OH' ionus, ietekmē līdzsvaru dažu sāļu elektrolitiskajā disociācijā. Ūdens ioni nostājas līdzsvarā ar izšķīdinātās sāls kationu un anionu. Apzīmējot sāls kationu ar Me' un anionu ar A' , dabū šādas četras savstarpīgi saistītas līdzsvara reakcijas:



Tādā kārtā, ūdens ionu ietekmēta, sāls pa daļai hidrolizējas par brīvu bazi un brīvu skābi, un līdzsvarā piedalās četras vielas un četri ioni. Cik atrodas šķīdumā brīvas skābes un brīvas baze, atkarājas galvenā kārtā no brīvās skābes un brīvās baze stipruma (disociācijas grada), pa daļai arī no šķīduma koncentrācijas un temperatūras.

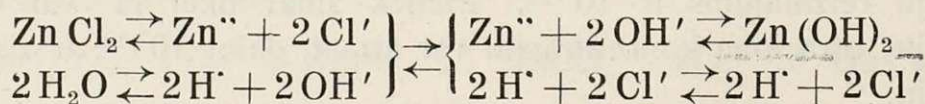
Attiecībā uz hidrolizi sālis iedala 4 grupās.

1. Ja sāls sastāv no stipras baze kationa un stipras skābes aniona, tad hidrolizes praktiski nav.



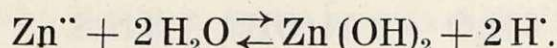
Šinī gadījumā ūdens šķīdumā gan sastopas Na' ioni ar OH' ioniem un H' ioni ar Cl' ioniem, bet tā kā $NaOH$ un HCl , kas te varētu rasties, ir stipri disociēti, tad nedisociēta baze un nedisociēta skābe nerodas, tādēļ līdzsvars starp H' un OH' ionu koncentrācijām, kāds tas ir tīrā ūdenī, netiek traucēts. Tādas sāls šķīdumā H' un OH' ionu koncentrācija ir tāda pati kā tīrā ūdenī. Tādēļ šķīduma reakcija ir neitrāla.

2. Ja sāls sastāv no vidējas vai vājas baze kationa un stipras skābes aniona, tad sāls ir maz hidrolizēta.



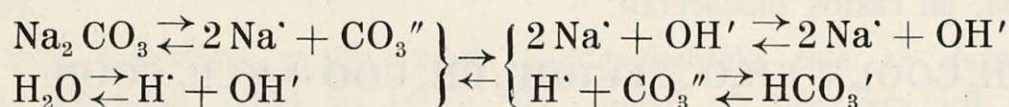
Šinī gadījumā OH' ioni, sastopoties ar Zn'' ioniem, veido nedisociētu bazi $Zn(OH)_2$: pamazinās OH' ionu koncentrācija, un zūd līdzsvars ūdens disociācijas reakcijā. Lai atkal iestātos līdzsvars, jaunas ūdens molekulas saskaldās, jo pēc dinamiskā līdzsvara principa te tiek sekmēta reakcija no kreisās puses uz labo. Tas norit tik ilgi, kamēr atkal iestājas līdzsvara

stāvoklis starp H' un OH' ionu koncentrācijām. Rezultātā šķīdumā rodas daudz vairāk H' ionu nekā OH' ionu, tādēļ šķīdumam ir skāba reakcija. Hidrolīzes tiešais cēlonis ir vājas bāzes kations Zn'' , kas, saistīdams OH' ionus, traucē līdzsvaru un sekmē ūdens molekulu disociāciju. Šai gadījumā hidrolīzes reakcijas nolīdzinājumu var rakstīt arī tā:

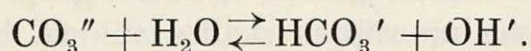


Hidrolīzes grāds (hidrolizētās daļas attiecība pret visu izšķīdināto vielu procentos) šai sāļu grupā ir mazs, bet dažos atsevišķos gadījumos, kad hidrolizē atbrīvotā bāze izkrīt nogulšņu veidā, tas var būt arī ļoti liels, piem., pie Bi''' , Sb''' , Sn'''' un Hg' sālim.

3. Ja sāls sastāv no stipras bāzes kationa un vidējas vai vājas skābes aniona, arī tad sāls ir maz hidrolizēta.

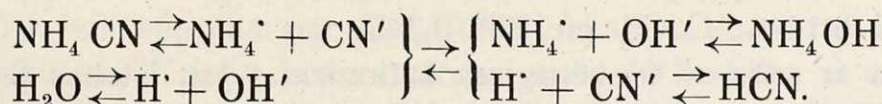


Šinī gadījumā hidrolīzes cēlonis ir CO_3'' ions. Sastopoties ar H' ioniem, tas rada nedisociētu bikarbonātionu, HCO_3' . Šķīdumā pamazinās H' ionu koncentrācija, bet OH' ionu koncentrācija pieaug no H_2O molekulu disociācijas.



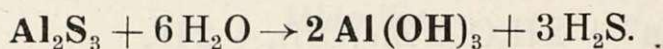
Šķīdumam ir baziska reakcija no OH' ionu pārākuma. Hidrolīzes grāds ir mazs, izņemot gadījumus, kad vājā skābe izkrīt nogulšņu veidā, kā piem., $HSbO_3$, vai paliek šķīdumā kā kolloids, kā piem., H_2SiO_3 . Tad hidrolīzes grāds var būt arī liels.

4. Ja sāls sastāv no vidējas vai vājas bāzes kationa un vidējas vai vājas skābes aniona, tad hidrolīzes grāds ir liels, dažos gadījumos līdz 100%. Dažas tādas sāļi, ūdenim klātesot, nemaz nav iegūstamas. Šinī gadījumā par hidrolīzes cēloni ir abi sāļi: kations saista OH' ionus, anions H' ionus. Tā kā ūdens disociācijas reakcijā $H_2O \rightleftharpoons H' + OH'$ labajā pusē abu ionu koncentrācijas pamazinās, tad reakcija norit no kreisās puses uz labo tik ilgi, kamēr šķīdumā sakrājas H' un OH' ionu tāda daudzuma, ka to koncentrāciju reizinājums atbilst konstantai K (79).



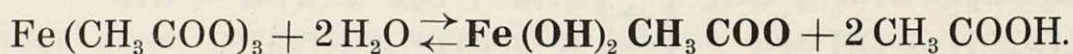
Kāda būs šķīduma reakcija uz lakmusu, nosaka hidrolizē atbrīvotās bāzes un skābes relatīvais stiprums. Šinī gadījumā bāze NH_4OH ar disociācijas grādu 1,4% ir 200 reiz stiprāka par skābi HCN , kuņas disociācijas grāds ir 0,007%; tādēļ reakcija ir stipri baziska.

Ja hidrolizes rezultātā rodas produkti, kas nogulšņu veidā vai gāzes veidā aiziet no līdzsvara sfēras, tad hidrolize gandrīz vienmēr ir pilnīga (100%). Tādas sāļi, kam šāda hidrolizes gaita, var iegūt tikai sausā ceļā un sausumā uzglabāt, piem., Al_2S_3 var iegūt, ja uz sakarsētām alumīnija skaidiņām iedarbojas ar sēru. Ūdenī Al_2S_3 pilnīgi sadalās.



Tāpat izturas arī chromisulfids, Cr_2S_3 .

Temperatūras un atšķaidījuma ietekme uz hidrolizes gradu. Temperatūrai ceļoties pieaug arī H' un OH' ionu koncentrācija ūdenī; reizē ar to pieaug arī hidrolizes grads. Alumīnija un dzelzs acetāti, kas istabas temperatūrā gan ir stipri hidrolizēti, bet nogulsnes nerada, 100° temperatūrā nogulsņējas pilnīgi, jo OH' ionu koncentrācija tad ir diezgan liela, lai rastos oksiacetāti.



Lielākā atšķaidījumā arī hidrolizes grads ir lielāks. Lielākā ūdens daudzumā uz vienu un to pašu sāls daudzumu iznāk lielāks skaits H' un OH' ionu, kas reaģē ar izšķīdinātās sāls anionu un kationu.

78. §. Dažu sāļu hidrolizes grads. Pirmās grupas sālim, kas sastāv no stipras bāzes kationa un stipras skābes aniona, hidrolizes grads ir līdzīgs ūdens disociācijas gradam: 1 litrā šķīduma hidrolizētas ir tikai 10^{-7} grammolekulas. Šķīduma reakcija ir neitrāla arī tad, ja ir starpība bāzes un skābes disociācijas grados, piem., Na_2SO_4 šķīdumā (H_2SO_4 60%, NaOH 90%), jo tik lielā atšķaidījumā arī H_2SO_4 ir pilnīgi disociēta.

Otrās un trešās grupas sāļi, kur viens no ioniem pieder stiprai bāzei vai skābei, bet otrs vājai, hidrolizes grads arī nav liels. Pat tad, ja otrs ions pieder ļoti vājai skābei vai bāzei, hidrolizes grads 0,1 n šķīdumā nepārsniedz 1%, piem.,

NH_4Cl	0,008%	CH_3COONa	0,008%
CoCl_2	0,1 „	KCN	1,0 „
NiCl_2	0,3 „	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,5 „

Arī paaugstinātā temperatūrā šim sālim hidrolizes grads nav liels: NH_4Cl pie 100° tikai 0,14%, CuCl_2 pie 85° 0,3%.

Izņēmums ir sāļi ar trīsvērtīgiem kationiem. Jau istabas temperatūrā tās ir stipri hidrolizētas pirmajā pakāpē, piem., $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ līdz 37%. Bi^{+++} un Sb^{+++} sāļi nehidrolizējas tikai stipri skābos šķīdumos.

Visstiprāk ir hidrolizētas ceturtās grupas sāļi. Te hidrolizes grads ir liels, bet vienmēr atkarīgs no bāzes un skābes stipruma. Ja ceļas tem-

peratūra, tad diezgan ātri pieaug arī hidrolizes grāds. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,1 n šķīdumā istabas temperatūrā ir hidrolizēts 0,37%, bet pie 100° jau 9%. NH_4CN istabas temperatūrā ir hidrolizēts ap 30%, bet paaugstinātā temperatūrā pilnīgi sadalās. Tāpat $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ istabas temperatūrā pirmajā pakāpē ir hidrolizēts 48%, bet pie 100° pilnīgi.

Jāpiegriež vērība arī tam apstāklim, ka hidrolizētās sāls šķīduma skābums vai baziskums nav atkarīgs vienīgi no tā, cik stipri sāls ir hidrolizēta, bet arī no tā, cik stipra ir atbrīvotā skābe vai bāze. NH_4CN ir hidrolizēts ap 30%, bet KCN tikai 1%. Tomēr KCN šķīdums ir daudz baziskāks, jo visa hidrolizē atbrīvotā bāze KOH ir disociēta. Bet NH_4OH bāze, kaut gan ir atbrīvota 30 reiz lielākā daudzumā, ir disociēta tikai 1,4%, t. i. tikai 0,42% no visas sāls. Šo skaitli vēl daudzkārt pamazina NH_4^+ ioni, kas lielā daudzumā atrodas šķīdumā; turpretī KOH disociāciju K^+ ioni nepamazina.

Sāju hidrolizes grādu noteic eksperimentālā ceļā ar dažādām reakcijām. Binārām sālim to viegli var aplēst no līdzsvara un disociācijas konstantām.

Skābes un bāzes stipruma apzīmēšana skaitļiem.

79. §. Laboratorijā skābju un bāzu koncentrāciju parasti apzīmē pēc normalitātes: 2n, 1n, 0,1n, apzīmējot tādā kārtā gramekvivalentu skaitu 1 litrā šķīduma. Pēc šāda apzīmējuma iznāk, ka 0,1n CH_3COOH skābe ir tikpat stipra kā 0,1n HCl skābe, jo abas tās, ņemtas vienādā daudzumā, spēj neitralizēt vienādus daudzumus bāzes. Tam apstāklim, ka HCl ir disociēta 93%, bet CH_3COOH tikai 1,3%, te nav nozīmes, jo etiķskābes disociācijas reakcija $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}' + \text{H}'$, H' ioniem neitralizējoties ar bāzes OH' ioniem, nepārtraukti norit no kreisās uz labo pusi, līdz kamēr visa skābe ir neitralizēta. To pašu var teikt par bāzēm: 0,1n NaOH un 0,1n NH_4OH , ja tās ņemtas vienādā tilpumā, spēj neitralizēt vienādus skābes daudzumus. Šādu skābes un bāzes stipruma apzīmējumu pēc normalitātes sauc par titrimetrisko jeb potenciālo stiprumu.

Turpretī, ja salīdzina H' ionu koncentrāciju, kāda tā ir 0,1n HCl skābē, ar 0,1n CH_3COOH skābes H' ionu koncentrāciju, tad iznāk, ka HCl ir $93:1,3 \approx 70$ reiz stiprāka par CH_3COOH skābi. Visas tās reakcijas, kas norit atkarībā no H' ionu koncentrācijas, norit HCl skābē ar citādu ātrumu nekā tādas pašas normalitātes CH_3COOH skābē. Metallisks Zn izšķīst normālā HCl skābē ātri; pie kam reakcija iet līdz galam; normālā etiķskābē tas jau sākumā šķīst lēni, un reakcija drīz vien apstājas. Tas pats sakāms par bāzēm. NaOH sārmā var izšķīdināt $\text{Al}(\text{OH})_3$, bet NH_4OH šķīdumā ne. Daudz ir tādu reakciju un parādību, kas ir atkarīgas no pašreizējā

jeb aktuālā skābes vai bāzes stipruma, t. i. H' un OH' ionu koncentrācijas. Tādēļ ir vajadzīgs vēl otrs skābes un bāzes stipruma apzīmējums skaitļos.

Pieņemot, ka aktuālais skābes un bāzes stiprums ir tieši proporcionāls H' resp. OH' ionu koncentrācijai, šķiet, visparocīgāk būtu izteikt H' un OH' ionu koncentrāciju skaitļos ikkuŗā atsevišķā gadījumā. Patiesībā vajaga apzīmēt tikai vienu, piem., H' iona koncentrāciju; OH' iona koncentrāciju tad var atrast no ūdens disociācijas konstantas (76):

$$K = [H'] \cdot [OH'] = 10^{-14}; [OH'] = \frac{10^{-14}}{[H']}$$

Apzīmējot šādā veidā visas koncentrācijas no vislielākās līdz vismazākai, būtu jāraksta skaitļi, kas sastāv no 1 līdz 14 cipariem. Tas nav iespējams, un pēc tik sīka koncentrācijas apzīmējuma nav nekādas vajadzības. Pilnīgi pietiek, ja koncentrācijas apzīmēšanai ņem pakāpes rādītāju pie 10, citiem vārdiem sakot, koncentrācijas vietā liek tās logaritmu. Ja logaritmam ņem vienu ciparu, tad dabū 14 dažādas koncentrāciju pakāpes, ja 2, tad 140, ja 3, tad 1400 u. t. t. Sīkāku koncentrācijas apzīmējumu kuŗā katrā gadījumā var dabūt, palielinot logaritma ciparu skaitu.

80. §. P_H *). Reti kad gadās vajadzība apzīmēt H' ionu koncentrāciju, kas būtu lielāka par 1 gramekvivalentu litrā. Šādas koncentrācijas logaritms ir 0, jo $10^0 = 1$. Visas citas koncentrācijas, kas ir mazākas par 1, apzīmējas ar negatīvu pakāpes rādītāju. Lai vienmēr nebūtu jāraksta „minus“ zīme, ir pieņemts pēc Sørensen'a (1909. g.) priekšlikuma apzīmēt H' iona koncentrāciju ar pozitīvu skaitli, lietojot speciālu simbolu P_H . P te apzīmē pakāpes rādītāju ar pretēju zīmi, bet indekss H rāda, ka tiek apzīmēta H' iona koncentrācija. Pieliekot pie P citu indeksu, tādā kārtā var apzīmēt arī citu ionu koncentrācijas, piem., P_{OH} nozīmētu OH' ionu koncentrācijas pakāpes rādītāju (logaritmu) ar pretēju zīmi.

Piemēri. $[H] = 10^{-5}$, $P_H = 5$; $P_{OH} = 3,7$, $[OH'] = 10^{-3,7}$. Vispār $P_H = -\lg [H]$, $P_{OH} = -\lg [OH']$.

Sakars starp P_H un P_{OH} . Ūdens ionu reizinājums, kas nosaka līdzsvaru starp H' un OH' koncentrācijā, ir

$$[H'] \cdot [OH'] = K = 10^{-14}$$

Logaritmējot nolīdzinājuma abas puses, dabū

$$\lg [H'] + \lg [OH'] = -14$$

Ja tagad apmaina zīmes pie visiem nolīdzinājuma locekļiem pret pretējām, tad labajā pusē iznāk pozitīvs skaitlis 14, bet kreisajā pusē logaritmi ar negatīvām zīmēm.

$$-\lg [H'] + (-\lg [OH']) = 14$$

*) Ērtības dēļ tagad šo simbolu raksta un iespiež arī pH veidā.

Tā kā $-\lg [H'] = P_H$ un $-\lg [OH'] = P_{OH}$, tad $P_H + P_{OH} = 14$. Ja ir zināms P_H , tad P_{OH} ir skaitlis, kas papildina P_H līdz 14. Tādā kārtā ar P_H var apzīmēt arī OH' koncentrācijas, jo H' ioni ir sastopami arī baziskos šķīdumos, tikai to koncentrācija ir maza. Tāpat OH' ioni ir sastopami skābos šķīdumos tādā daudzumā, ka $P_H + P_{OH} = 14$.

81. §. P_H dažādos šķīdumos. Ja šķīdums ir neitrāls, piem., ķīmiski tīrs ūdens, tad $[H'] = [OH'] = 10^{-7}$. Skābā šķīdumā $[H']$ ir lielāka nekā $[OH']$. Piem., 0,1 n HCl skābe ($\alpha = 93\%$) $[H'] = 0,1 \times 0,93 = 10^{-1,03}$, $P_H = 1,03$. $P_{OH} = 14 - 1,03 = 12,97$. Ja šķīdums ir skābs, tad $P_H < P_{OH}$. Vienmēr, kad šķīdums ir skābs, $P_H < 7$. Otrādi, ja šķīdums ir bazisks, tad $P_H > 7$. Ja šķīdums ir

	skābs	neitrāls	bazisks,
tad	$\left\{ \begin{array}{l} [H'] > 10^{-7} \\ P_H < 7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [H'] = 10^{-7} \\ P_H = 7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [H'] < 10^{-7} \text{ un} \\ P_H > 7 \end{array} \right.$

P_H aplēšanu skābēs var izdarīt, zinot skābes koncentrāciju un disociācijas gradu. Ja HCl skābe ir 0,01 normāla, tad disociācijas grads jāpieņem 100%; tad $[H'] = 0,01$ un $P_H = 2$, jo $10^{-2} = 0,01$. Ja stipras skābes koncentrācija ir 0,001 n, tad $P_H = 3$, u. t. t. Ja šķīdumā ir dota 0,1 n CH_3COOH skābe, tad $[H'] = 0,1 \cdot 0,013 = 0,0013$. $P_H = -\lg 0,0013 = -3,11 = 2,89$. Šinī gadījumā tālākā atšķaidījumā nevar pieņemt, ka skābe ir pilnīgi disociēta, jo etiķskābe vispār ir maz disociēta; disociācijas grads un $[H']$ te jāapleš no disociācijas konstantas.

Ja P_H jāapleš baziskam šķīdumam, tad vispirms jāatrod P_{OH} . 0,1 n NaOH šķīdumā ar disociācijas gradu 90% $[OH'] = 0,1 \cdot 0,90 = 0,09$. $Lg 0,09 = 2,95 = -1,05$; $[OH'] = 10^{-1,05}$ un $P_{OH} = 1,05$. $P_H = 14 - 1,05 = 12,95$. Viens gramekvivalents H' ionu 0,1 n NaOH šķīdumā atrodas 10 biljonos litru šķīduma.

Indikātori.

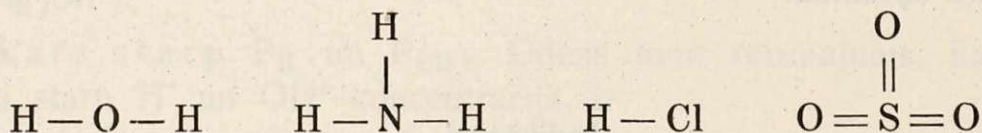
82. §. Par indikātoriem sauc vielas, kas pieņem raksturīgu nokrāsu atkarībā no tam, vai uz to iedarbojas skābe, vai bāze. Plaši pazīstamais indikātors lakmuss baziskā šķīdumā ir zilā, skābā šķīdumā sarkanā krāsā. Laboratorijā ļoti bieži vēl lieto par indikātoriem fenolftaleīnu, kas skābē ir bez krāsas, bet bazē sātā krāsā, un metiloranžu, kas skābē ir sarkans un bazē dzeltens. Katram indikātoram ir noteikts P_H intervāls, kurā var kopā pastāvēt abas tā krāsainās formas. Šinī krāsas pārējais intervālā indikātorā nokrāsa ir nenoteikta.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Metiloranžam} \\ \text{Lakmusam} \\ \text{Fenolftaleīnam} \end{array} \right\} \text{ ir nenoteikta nokrāsa, ja } P_H = \begin{cases} 3,1 - 4,4 \\ 6 - 8 \\ 8,2 - 10 \end{cases}$$

Šie skaitļi rāda, ka metiloranžs ir noteikti sārta krāsā, ja $P_H < 3,1$, un noteikti dzeltenā krāsā, ja $P_H > 4,4$; bet ja P_H atrodas starp 3,1—4,4, tad metiloranža nokrāsa nav ne sārta, ne dzeltena, bet pārejas nokrāsa, sārta un dzeltena maisījums. Tāpat lakmuss ir noteikti sarkans, ja $P_H < 6$, un noteikti zils, ja $P_H > 8$; starp $P_H = 6$ līdz 8 lakmusam ir pārejas nokrāsa, ne zila, ne sarkana. Beidzot fenolftaleīns ir noteikti bez krāsas, ja $P_H < 8,2$, un noteikti sārta krāsā, ja $P_H > 10$. Neviens no šiem indikātoriem nerāda noteikti neitrālu reakciju, kad $P_H = 7$. Vistuvāk neitrālai reakcijai stāv lakmuss; to tad arī lieto kvalitatīvajā analizē. Bet kvantitatīvajā tilpumanalizē dažkārt ir nepieciešams arī fenolftaleīns un metiloranžs.

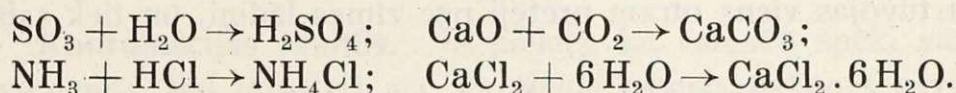
X. Koordinācijas formulas

83. §. Pirmās pakāpes savienojumi. Tie ir tādi, kas sastāv tikai no 2 elementiem, piem., H_2O , NH_3 , SO_3 , HCl . Šo savienojumu rašanos no elementiem izskaidro ar ķīmisko tieksmi jeb afinitāti. Spēki, kas liek diviem elementiem savienoties un satur divu dažādu elementu atomus kopā, ir atomu valenču spēki. Divvērtīgais skābekļa atoms saista pie sevis divus vienvērtīgus ūdeņraža atomus; tāpat trīsvērtīgais slāpekļa atoms saista 3, vienvērtīgais hlora atoms 1 ūdeņraža atomu. Tā kā skābekļa atomam ir 2 valences, tad sešvērtīgais sēra atoms var saistīt 3 divvērtīgus skābekļa atomus. Šādu atomu savstarpēju saistību kvalitatīvi un kvantitatīvi izteic ar Kekulè ievestām struktūras formulām, kur katra svītriņa apzīmē vienu veselu, nedalāmu vērtību jeb valenci.



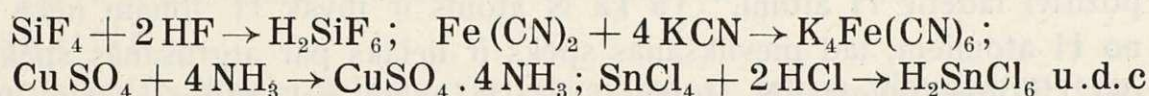
Skābekļa, slāpekļa, hlora un sēra atomiem te ir vislielākais iespējamais valenču skaits, jo nav pazīstams neviens pirmās pakāpes skābekļa savienojums, kur pie viena atoma būtu saistīti vairāk nekā 2 ūdeņraža atomi; tāpat nav pazīstams neviens pirmās pakāpes slāpekļa savienojums, kur pie viena atoma būtu vairāk nekā 3 ūdeņraža atomi, un nav arī tādu sēra savienojumu, kurā S atomam būtu vairāk nekā 6 valences. Šādus savienojumus, kuŗos ir aizņemtas visas iespējamās valences, sauc par piesātinātiem. Būtu jādomā, ka piesātinātos savienojumos vairs nav brīvu valenču spēku un ka tie nevar pievienot sev vēl kādus citus savienojumus. Taču tas tā nav.

84. §. Augstākās pakāpes savienojumi. Daudzi piesātināti pirmās pakāpes savienojumi var savienoties savā starpā un veidot augstākās pakāpes savienojumus, kas sastāv no 3 un vairāk elementiem, kā tas redzams no šādām reakcijām.



Visas šās reakcijas ir eksotermiskas, tādēļ jāpieņem, ka te darbojas valenču spēki, un ka ķīmiskā enerģija pārvēršas par siltumu. Reakcijā iegūtās vielas nav mechaniski maisījumi, bet vielas, kas ar daudzām raksturīgām īpašībām atšķiras no sākumā ņemtām vielām. Šīs parādības bija grūti izskaidrot.

Tāpat nevarēja izskaidrot šādas pievienošanās reakcijas:



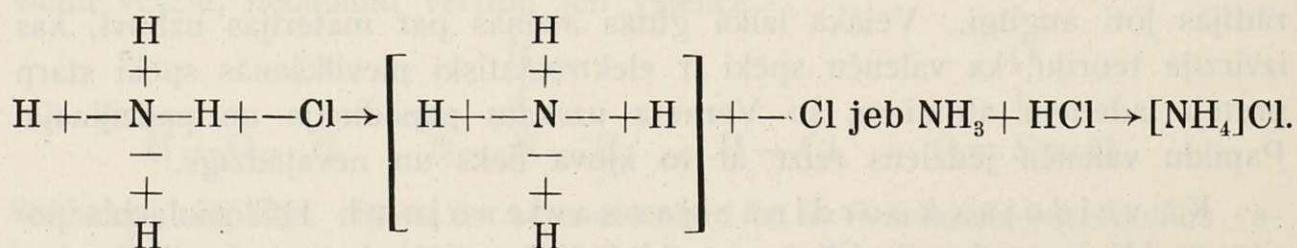
Visi šie savienojumi ir augstākās pakāpes savienojumi. To rašanos nevarēja izskaidrot ar veco valenču teoriju un nevarēja arī sastādīt šiem savienojumiem struktūras formulas. Tādu savienojumu bija vairāk tūkstošu.

85. §. Venera koordinācijas teorija. Šveices ķīmiķis A. Verneris (Werner) pieņēma, ka piesātinātos pirmās pakāpes savienojumos visi valenču spēki netiek pilnīgi saistīti, bet ka daļa ķīmiskās tieksmes paliek pāri, kas var iedarboties, saistot citas piesātinātas molekulas. Šo pāri palikušo spēku daļu nosauca par papildvalencēm. Agrākā teorija pieņēma, ka valences spēks ir nedalāms un ka tas atrodas noteiktā atoma vietā un darbojas noteiktā virzienā. Jaunā teorija turpretī pielaida valences spēka dalāmību un pieņēma, ka valences var darboties visos virzienos. Jaunie principi izrādījās ļoti auglīgi. Vēlākā laikā gūtās atziņas par materijas uzbūvi, kas izvirzīja teoriju, ka valenču spēki ir elektrostātiski pievilkšanās spēki starp pretēji lādētiem atomiem, šo Venera uzskatu papildināja un padziļināja. Papildu valenču jēdziens reizē ar to kļuva lieks un nevajadzīgs.

Kā veidojas koordinācijas savienojumi. HCl molekulā pozitīvais H' ions pievelk Cl' ionu; abi lādiņi, pozitīvais un negatīvais, pēc lieluma ir vienādi un atrodas tuvu kopā, tādēļ molekula ir elektriski neitrāla un uz ārieni nedarbojas. Taču šī elektriskā neitralitāte jāsaprot tā, ka HCl molekula nedarbojas uz citiem elektrības lādiņiem tikai tad, ja tie atrodas relatīvi tālu nost. Bet lielā tuvumā, kur jau izpaužas attāluma nozīme starp HCl molekulas + un — lādiņiem, molekula darbojas arī uz ārieni. Tāpat NH₃ molekulā 3 negatīvie N lādiņi pievelk 3 pozitīvi lādētos H atomus, un uz ārieni, attiecībā pret citām molekulām, kas

atrodas relatīvi tālu nost, NH_3 molekula ir elektriski neitrāla. Bet ja NH_3 molekulai tuvojas HCl molekula vai H^+ ions, tad lielā tuvumā sāk darboties pievilksnās un atgrūšanās spēki starp abu molekulu lādiņiem. Abu molekulu savienošanās var notikt tad, ja pie tam var izklist enerģija. Enerģija izklist, ja tuvojas viens otram pretēji pēc zīmes lādiņi, un tiek saistīta, ja tie attālinās.

Uzrakstot struktūrā NH_3 molekulu, var iedomāties tādu atomu sagrupējumu, ka 3 H atomi ieslēdz N atomu no trim pusēm, bet ceturrtā paliek brīva. Ja no ceturrtās brīvās puses N atoma spēku laukā ienāk HCl molekula, tad lielā tuvumā sāk darboties lādiņu pievilksnās un atgrūšanās spēki. Vispirms HCl molekula tiek orientēta; tā nostājas ar H^+ ionu pret negatīvi lādēto N atomu un Cl^- ionu nost no tā. Pozitīvi lādēto H^+ ionu pievelk negatīvi lādētais N atoms ar 3 lādiņiem, bet to atgrūž 3 pozitīvi lādētie H atomi. Tā kā N atoms ir tuvāk H^+ ionam nekā jebkuŗš no H atomiem, tad pievilksnās spēks ir lielāks par atgrūšanās spēku. Tādēļ H^+ ions tuvojas N atomam. Reizē ar to tiek vājināta saite starp H^+ ionu un Cl^- ionu, jo negatīvi lādētais N atoms atgrūž negatīvo Cl^- ionu. Arī visi trīs H atomi NH_3 molekulā atiet mazliet tālāk nost no N atoma, jo pēdējais tagad pievelk 4 H atomus triju vietā, tā tad katru iepriekšējo ar mazāku spēku. Jaunpienākušais H atoms aizsedz N atomu no ceturrtās puses. Tā izveidojas jauns ķīmiskais indivīds: ap negatīvi trīsvērtīgu N atomu ir sagrupējušies 4 pozitīvi vienvērtīgi H atomi, tie visi pieci kopā veido ammonija ionu, kam uz ārieni ir viens plus lādiņš (algebriskā summa). Cl^- ions ir atbīdīts tālāk nost; ar savu minus lādiņu tas līdzsvaro ammonija iona plus lādiņu. Cl^- ions nav saistīts ne pie viena H atoma, ne arī pie N atoma, bet pie visiem pieciem kopā; tā saistīšanas vieta nav noteikta, jo tas var brīvi kustēties ap visu ammonija ionu. Simboliski to izsaka ar šķautnainām iekavām ap ammonija ionu.



To, kas atrodas iekavās, sauc par iekšējo sfēru. Ar to ir pasacīts, ka atomi iekšējā sfērā atrodas tuvu viens pie otra un ir stipri saistīti. Cl^- ions ir atgrūsts ārējā sfērā; tas atrodas relatīvi tālu nost, tādēļ starp ammonija ionu un Cl^- ionu ir vāja ionogena saitiņa. Telpā $[\text{NH}_4]^+$ iona konfigurāciju var iedomāties kā tetraedru, kuŗa centrā atrodas N atoms, bet četros kaktos 4 H atomi.

Savienojumus ar molekulas uzbūvi divās sfērās, kur iekšējās sfēras atomi ir cieši saistīti pie kāda centrālā atoma, bet ārējās sfēras atomi ir vāji saistīti pie iekšējās sfēras, sauc par kompleksiem savienojumiem, un formulas, kas rāda, kā sfēras veidojas, par koordinācijas formulām.

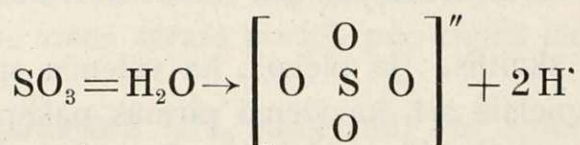
86. §. Koordinācijas skaitlis. Ja pielaiž, ka valenču spēki var darboties visos virzienos, tad jāpielaiž arī, ka vienai pirmās pakāpes savienojuma molekulai var pievienoties vairāk citu molekulu. Bet cik tad īsti?

Pie vienas NH_3 molekulas pievienojas viena HCl molekula, bet pie vienas SnCl_4 molekulas divas HCl molekulas. Pie vienas $\text{Fe}(\text{CN})_2$ molekulas pievienojas 4 KCN molekulas. CrCl_3 var pievienot 6 H_2O vai 6 NH_3 . Skaitļi ir dažādi. Katram centrālā atomam (pareizāk centrālīonam) ir tāds raksturīgs skaitlis, kas rāda, cik citu atomu vai atomu grupu (ionu) var tam pievienoties kādā noteiktā savienojumā; to sauc par koordinācijas skaitli.

Koordinācijas skaitļa lielumu var izskaidrot ar telpas tilpumu ap centrālā atomu, ap kuŗu koordinējas pievienotie ioni un molekulas. Ap lielāku atomu var sastāties vairāk nekā ap mazu. Arī paŗu ligandu, t. i. to ionu vai molekulu lielumam, kas pievienojas centrālā atomam, ir nozīme. Savienojumā CCl_4 četri Cl atomi jau aizņem visu telpu ap C atomu, tādēļ CCl_4 nevar sev pievienot kādus citus ionus vai atomu grupas. Tādēļ saka, ka attiecībā pret chloru oglekļa koordinācijas skaitlis ir 4. Savienojumā CCl_4 ogleklis ir koordinatīvi piesātināts; te visas koordinācijas vietas ir aizņemtas. Sn^{++++} ions ir lielāks par pozitīvi četrvērtīgo C atomu; ap Sn^{++++} ionu var sastāties 6 Cl' ioni, jo SnCl_4 pievieno vēl 2 HCl un veido kompleksu alvas chlorūdeņraŗa skābi, $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$. Sn^{++++} koordinācijas skaitlis attiecībā pret Cl' ir 6; tādēļ savienojums SnCl_4 nav koordinatīvi piesātināts. Ap Si^{++++} atomu var sastāties 4 Cl' ioni, bet ne vairāk, tādēļ SiCl_4 sev nepievieno HCl molekulas. Attiecībā pret Cl' ionu pozitīvi četrvērtīgam Si atomam ir koordinācijas skaitlis 4. Bet mazākie F' ioni ap to paŗu Si^{++++} var sastāties 6, kā tas redzams no savienojuma $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Ja telpa ap centrālā atomu visa ir aizņemta, tad savienojums ir koordinatīvi piesātināts; tāda savienojuma molekula nevar sev pievienot vēl kādu citu ionu vai atomu grupu. Ja telpa ap centrālo atomu nav visa aizņemta, tad savienojums nav koordinatīvi piesātināts un tad ir iespējama vēl citu ligandu pievienoŗanās. Cēlonis, kādēļ savienojas divi pirmās pakāpes savienojumi un veido augstākas pakāpes savienojumu, ir apstāklis, ka viens no ņiem pirmās pakāpes savienojumiem ir koordinatīvi nepiesātināts.

Tādēļ var teikt, ka SO_3 pievieno H_2O aiz tā iemesla, ka tas nav koordinatīvi piesātināts un ka 3 skābekļa atomi neaizņem visu telpu ap S atomu, jo seŗvērtīgā sēra koordinācijas skaitlis attiecībā uz skābekli ir 4.

Pozitīvi lādētais S atoms ievēl iekšējā sfērā vēl ceturto O atomu no ūdens molekulas, bet abus ūdeņraža atomus izgrūž ārējā sfērā, kur tie ir ļoti vāji saistīti pie kompleksā iona un tādēļ viegli atšķēļas nost.



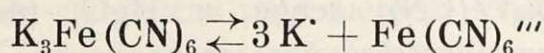
Mazākajam C un tāpat arī N atomam attiecībā pret skābekli ir koordinācijas skaitlis 3. Tādēļ CO_2 var vēl pievienot vienu O atomu, piem., no CaO molekulas: veidojas iekšējā sfēra $[\text{CO}_3]''$, kurai pievienots Ca'' ions, kas atrodas ārējā sfērā. Dzelzs atomam Fe'' attiecībā pret CN' ionu ir koordinācijas skaitlis 6, tādēļ ap Fe'' ionu sastājas 6 CN' ioni un veido kompleksa iekšējo sfēru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$, bet ārpusē paliek 4 K' ioni. Cr''' ionam attiecībā pret H_2O un NH_3 molekulām ir koordinācijas skaitlis 6, kā tas redzams savienojumos $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ un $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

No koordinācijas formulām izriet slēdziens, ka visām kompleksajām skābēm vajaga būt stipri disociētām, jo ūdeņraža ioni atrodas ārējā sfērā un tādēļ ir vāji saistīti. Un tiešām visas pazīstamās kompleksās skābes ir stipras, arī tās, kas ir radušās no vājām skābēm: $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{BF}_4]$. No otras puses molekulas uzbūvi divās sfērās var iedomāties arī tādām skābēm, kuŗu struktūras formulas varēja sastādīt arī pēc vecās valenču teorijas un kuŗas ir stipri disociētas, kā $\text{H}_2[\text{SO}_4]$, $\text{H}[\text{NO}_3]$, $\text{H}[\text{MnO}_4]$, $\text{H}[\text{ClO}_4]$. Arī daudzos citos gadījumos koordinācijas formulas labāk izskaidro savienojumu īpašības nekā vecās valenču formulas.

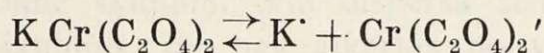
Kompleksie savienojumi un divkāršās sāļi.

87. §. Kompleksie ioni rodas no vienkāršu ionu savienošanās vai arī no vienkārša iona un kādas neitrālas vielas molekulām. $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ions ir Fe''' un 6 CN' ionu savienojums. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ šķīdumā nav brīvu Fe''' un CN' ionu, bet ir vienkāršais K' ions un kompleksais $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ions. Par to var pārliecināties ar reakcijām. Natrija hidrotartrāts dod ar $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ šķīdumu kalija hidrotartrāta nogulsnes, kas pierāda, ka kalija ions te darbojas. Bet ammonija hidroksids nogulsnes nerada, tādēļ jāpieņem, ka šķīdumā Fe''' ions nav. Sudraba nitrāts rada sarkanbrūnas nogulsnes, kas satur arī visu dzelzi; nogulsnes viegli šķīst ammonjakā. Ja šķīdumā būtu bijuši CN' ioni, tad rastos baltas AgCN nogulsnes, kas grūti šķīst ammonjakā. Tas rāda, ka šķīdumā nav arī CN' ionu. Tā kā sarkanbrūnajās nogulsnēs atrodas visi CN' ioni un visa dzelzs,

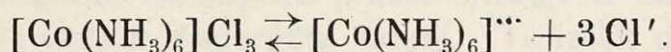
kas vienmēr izkrīt kopā, tad jāpieņem, ka kalija ferricianida disociācija norit šādā kārtā:



Otrs piemērs, kas rāda, ka kompleksā ionā savienoto vienkāršo ionu raksturīgās īpašības ir gājušas zudumā vai vismaz ir pavājinātas, ir kompleksais kalija chromioksalāts, $\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Tas viegli šķīst ūdenī, un šķīdums dod gan K' iona reakcijas, bet nedod Cr''' un $\text{C}_2\text{O}_4''$ ionu reakcijas. Ammonjaks ar šo šķīdumu nerada raksturīgās chromihidroksida nogulsnes, tāpat kalcijs chlorīds nedod kalcijs oksalāta nogulsnes. Tas rāda, ka šķīdumā nav brīvu ne Cr''' , ne $\text{C}_2\text{O}_4''$ ionu. Tādēļ ir jāpieņem, ka kompleksā kalija chromioksalāta disociācija norit šādi:

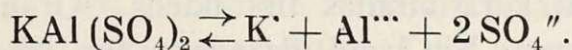


Tāpat kompleksajā $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ sāļi ar reakcijām nevar pierādīt ne Co''' iona, ne NH_3 klātbūti. Šās sāļi šķīdumam ūdenī ir gandrīz neitrāla reakcija, kas nevarētu būt, ja NH_3 molekulas būtu brīvas. Stipras skābes arī neiedarbojas uz sāļi saistītajām NH_3 molekulām un tās neneutralizē. Ja šo sāli karsē ar H_2SO_4 skābi, tad atdalās HCl , un chlorīds pārvēršas par sulfātu, bet visas sešas NH_3 molekulas paliek kā bijušas. Tādēļ jāpieņem, ka NH_3 molekulas atrodas iekšējā sfērā cieši saistītas pie Co''' iona; tās neatskaldās un reakcijā nedarbojas. Turpretī Cl' un SO_4'' ioni dod visas raksturīgās reakcijas. Saskaņā ar to kompleksā kobaltiheksamminchlorīda disociāciju var izteikt ar nolīdzinājumu



Šinī piemērā ir redzams, ka kompleksa iekšējā sfērā saistītie Co''' ions un elektriski neitrālās NH_3 molekulas ir zaudējušas savas raksturīgās īpašības.

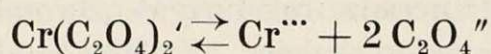
Citos gadījumos vielas, kas sastādās no 3 dažādiem ioniem, izturas citādi. Tā kalija alumīnija sulfāts jeb alauns rāda visu triju tanī ietilpstošo ionu reakcijas: nātrija hidrotartrāts nogulsnē kalija hidrotartrātu, ammonjaks nogulsnē alumīnija hidroksīdu un barija chlorīds nogulsnē barija sulfātu. Saskaņā ar šām reakcijām ir jāpieņem, ka alauna disociācija norit pēc nolīdzinājuma



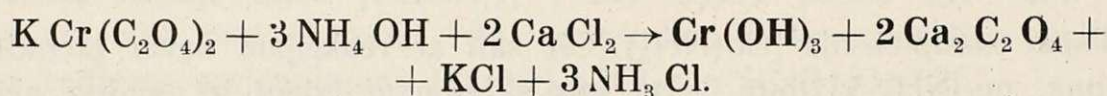
Šādas sāļis mēdz saukt par divkāršām; tās atšķiras no kompleksajām ar to, ka divkāršajās sāļīs visi ioni patur savas raksturīgās īpašības.

Tomēr šāds šķirojums nav iespējams, un robeža starp kompleksām un divkāršām sāļīm nav asi novelkama. Augstāk apcerētie piemēri ir ņemti no divām galējībām. Ir pazīstami tādi kompleksi ioni, kas disociācijas reakcijā pa daļai saskaldās savās vienkāršajās sastāvdaļās. Tādi ir daudzi

kompleksie ammini, kas pastāv tikai baziskā vidē: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$ u. c., un kompleksie cianidi, kas skābā vidē saskaldās: $\text{KAg}(\text{CN})_2$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ u. c. Arī $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ reaģē ar HgO , pie kam Fe^{+++} ions zaudē visas ciangrupas un pārvēršas par vienkāršu Fe^{+++} ionu. Tas rāda, ka kompleksais $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ions tomēr ir disociēts, kaut arī mazā mērā. Tāpat sadalās kompleksais $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ions, ja tam reizē pieliek NH_4OH un CaCl_2 , t. i. ja reizē nogulsnē abas kompleksa sastāvdaļas. Tādēļ ir jāpieņem, ka kompleksais chromioksalātions mazā mērā ir disociēts:



Abi labajā pusē rakstītie ioni nogulsnējas un aiziet no līdzsvara sfēras, tādēļ disociācijas reakcija norit no kreisās puses uz labo, kamēr visa sāls sadalijusies:



Tāpat ir pazīstamas tādas divkāršas sāļi, kuņās ionu raksturīgās īpašības ir stipri novājinātas. Kalija antimoniltartrāts, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, gan rāda Sb^{+++} reakcijas ar H_2S un NH_4OH , bet ūdenī šī sāls šķīst bez redzamas hidrolizes, lai gan tā satur ļoti vājas bāzes kationu un vidējas skābes anionu. Turpreti vienkāršās antimona sāļi šķīst tikai stiprās skābēs, bet ūdenī pilnīgi hidrolizējas. Te ir stipri novājināta viena no raksturīgākajām antimona īpašībām, tieksme hidrolizēties. Tādēļ kalija antimoniltartrātu var pieskaitīt tiklab pie divkāršo, kā arī kompleksu sāļu grupas.

XI. Vielas kolloidais stāvoklis

88. §. Angļu ķīmiķis T. Graham's (lasi Grēems) 1861. g. pētīja izšķīdinātu vielu difuziju caur pergamenta papīru, lietojot aparātu, ko sauc par dializātoru. Pētījamās vielas šķīdumu ievietoja zvanveidīgā traukā, kas no apakšas bija noslēgts ar pergamenta papīru. Šo trauku ievietoja otrā lielākā traukā, kuņā atradās tīrs ūdens. Graham's novēroja, ka kristalliskas vielas: cukurs, NaCl un dažādas sāļi viegli difundēja caur pergamenta papīru, bet nekristalliskās jeb amorfās: želatīns, kramskābe, albumīni, dzelzshidroksīds tam negāja cauri. Sakarā ar to viņš iedalīja vielas 2 klasēs: kristallos un kolloidos (kolla grieķiski = līme). Reizē ar to bija atrasta metode, kā atdalīt kristallos no kolloidiem, ja tie atrodas kopā šķīdumā. To nosauca par dialīzi, bet pašu iekārtu par dializātoru.

Tagad tādām vielu iedalījumam vairs ir tikai vēsturiska nozīme. Daudzas vielas, ko agrāk uzskatīja par kolloidām, tagad ir iegūtas kristalliskā veidā un otrādi: ar sevišķiem paņēmieniem kristalliskas vielas var dabūt kolloidā stāvoklī. Tagad valda uzskats, ka ikviena viela var būt kā kristalliskā, tā kolloidā veidā. Tagad runā nevis par kolloidām vielām, bet par vielu kolloido stāvokli.

Dispersās sistēmas. Kolloidos šķīdumus tagad pieskaita dispersām sistēmām. Tās ir sistēmas, kurās viena viela sīkā sadalījumā ir izkliedēta jeb disperģēta otrā vielā. Sadalījuma smalkums var būt dažāds. Viena galējā robeža ir rupjas suspensijas, kurās atsevišķas daļiņas var saskatīt parastajā mikroskopā; otra robeža ir t. s. īstie šķīdumi, kur izšķīdinātās vielas daļiņas ir molekulas vai ioni. Starpā starp šām galējībām atrodas kolloidie šķīdumi. Vai dispersā sistēma ir rupja suspensija, kolloids vai īsts šķīdums, tas nav atkarīgs no vielas dabas, bet gan no daļiņu lieluma šķīdumā. Rupjā iedalījumā dispersās sistēmas ir šādas:

1. Suspensijas un emulsijas, kurās disperģēto daļiņu caurmērs ir lielāks par $0,1 \mu$.
2. Kolloidie šķīdumi jeb soli, kuŗos disperģēto daļiņu caurmērs ir starp $0,1 \mu$ un $1 m\mu$.
3. Īstie šķīdumi jeb molekulārās dispersijas, kuŗos izšķīdināto vielu daļiņas ir mazākas par $1 m\mu$.

Dispersā fāze var būt cieta, šķīdra vai gāzveidīga. Tāpat arī vide, kuŗā viela ir disperģēta, var būt visos trijos agregātveidos. Piem., dūmi ir cieta viela, kas ir disperģēta gāzveidīgā vidē gaisā. Migla ir šķīdras vielas dispersija gāzē. Analitiskā praksē svarīgi ir soli jeb kolloidie šķīdumi, kuŗos cieta viela ir disperģēta ūdenī. Te izšķir divas klases: **hidrofobos** un **hidrofilos** kolloidus.

Hidrofobi. Pie tiem pieder tādi soli, kuŗi veido cietu vielu, ja ūdens izžūst, bet pēc tam ūdenī vairs neizšķīst un neveido atpakaļ sākuma stāvokli. Tādēļ tos sauc arī par **irreversibliem** soliem. Agrāk tos sauca par **suspensoidiem**. Tādi ir arsena trisulfīda, Berlīnes zilumu, dzelzs oksīda, sudraba halogenīdu soli. Šādi soli ar viskozitāti un virsmas spraigumu maz atšķiras no ūdens. Tos var iegūt tikai ar speciāliem paņēmieniem.

Hidrofilī. Pie šās grupas pieder želatīna, stērķeļu, albumīnu un citu organisku vielu soli. To viskozitāte ir daudz lielāka nekā ūdenim. Tie ir reversibli tai ziņā, ka pēc ūdens izžūšanas tie uzņem ūdeni atkal no jauna un veido atpakaļ tādu pašu solu, kāds bija sākumā. Tādēļ ka tie viegli uzsūc ūdeni, tos sauc par **hidrofilīem** jeb **reversibliem** soliem. Agrāk tos sauca par **emulsoidiem**. Parasti tos pagatavo visus vienādi: iedarbojoties ar karstu ūdeni uz vielu. Hidrofilos solus var pagatavot stipri koncentrētus. Ja tāds sols atdziest, tad tas pārvēršas par recekli jeb gelu. Arī ar to tie atšķiras no hidrofobiem soliem.

89. §. Dažas kolloido šķīdumu īpašības. Ja caur kolloidu šķīdumu horizontāli laiž šauru gaismas staru kūli, tad tumsā, skatoties no augšas, var saredzēt šā staru kūļa ceļu. Šo parādību sauc par Tindala efektu. Ja šo staru ceļu aplūko no augšas zem taisna leņķa caur mikroskopu, tad ir saredzamas mazas apgaismotas daļiņas pastāvīgā kustībā, kas ceļas no tam, ka ūdens molekulas bombardē kolloidās daļiņas. To sauc par Brauna (Brown) kustību. Šādu mikroskopa iekārtu, kuŗā aplūko no sāniem apgaismotas daļiņas uz tumša pamata, sauc par ultramikroskopu. Ar to var konstatēt daudz mazākas daļiņas nekā ar parasto mikroskopa iekārtu. Daļiņu forma gan nav saskatāma.

Kolloidās daļiņas nes vienādus pēc zīmes elektrības lādiņus, tādēļ tās atgrūž viena otru un nevar savienoties savā starpā jeb, kā saka, koagulēt. Elektriskos lādiņus un to zīmi kolloidu daļiņās var konstatēt ar t. s. katarēzi. U-veidīgā caurulē apakšā ielej, piem., As_2S_3 solu un virsū katrā dilbī ūdeni. Abos dilbjos ievieto līdzstrāvas elektrodus. Ja ieslēdz strāvu, tad kolloidais šķīdums lēni pārvietojas uz to pusi, uz kuŗu to velk elektriskie lādiņi: ja solam ir pozitīvie lādiņi, tad tas iet uz negatīvo polu, un otrādi. Lielākai kolloidu daļai ir negatīvi lādiņi: tādi ir sulfīdu, metālu, kramskābes un alvskābes soli. Bet metālu oksīdu un hidroksīdu soliem ir pozitīvi lādiņi. Ir gan arī iespējams vienu un to pašu vielu disperģēt ar pozitīvo vai negatīvo lādiņu, atkarībā no iegūšanas apstākļiem.

Par lādiņu izcelšanos domā, ka kolloidās daļiņas parasti rodoties ap kādu ionu, ko turot ieslēgtu savā vidū. Tā kā daļiņu lielums var būt dažāds, tad arī masas attiecība pret lādiņu ir nenoteikta. Lādiņa lielumi attiecībā pret daļiņu masu irniecīgi samērā ar to, kādi tie atrodami pie īsto šķīdumu ioniem.

Kolloidu nogulsnešana. Lai kolloidi nogulsnētos, ir nepieciešams, lai mazās daļiņas savienotos savā starpā, koagulētos. Bet tādai daļiņu asociācijai pretojas daļiņās ieslēgtie elektriskie lādiņi. Lai notiktu nogulsnešanās, lādiņi jāiznīcina. Kā šāds uzskats ir pareizs, pierāda tas apstākļi, ka koagulāciju var panākt, ja samaisa pareizās attiecībās divus kolloidos šķīdumus ar pretējiem lādiņiem, piem., As_2S_3 ar $Fe(OH)_3$: tad koagulējas abi soli un nogulsnējas abas vielas.

Parasti kolloidus koagulē, pieliekot tiem kādu elektrolītu. Tad kolloido daļiņu lādiņi neītralizējas, savienojoties ar pretējās zīmes ioniem. HCl skābe koagulē As_2S_3 solu, jō negatīvās As_2S_3 daļiņas pievelk H^+ ionus. Ioniem, kam ir lielāks lādiņu skaits, piemīt arī lielākas koagulēšanas spējas. Ļoti lielas koagulēšanas spējas piemīt trīsvērtīgajam Al^{+++} ionam.

Ar elektrolītu palīdzību var koagulēt tikai hidrofobos kolloidus (suspensoidus). Hidrofilie kolloidi (emulsoidi): želatīns, albumīni u. c. nekoagu-

lējas. Tos var atdalīt no šķīduma ar t. s. „izsālīšanu“, piesātinot šķīdumu ar kādu sāli.

Aizsargkolloidi. Ja kādam hidrofobam solam mazā daudzumā pieliek kādu hidrofilu solu, tad hidrofovais sols stabilizējas, t. i. to vairs nevar koagulēt ar elektrolītu palīdzību. Domā, ka šādā gadījumā rodas plāna aizsargplēve uz hidrofobo daļiņu virsmas, kas neļauj tām savienoties lielākos agregātos. Tādēļ tādas vielas, kā želatīnu, albumīnus un stērķeļes, kas stabilizē hidrofobos solus, sauc par aizsargkolloidiem. Ja AgNO_3 šķīdumam, kas satur 1% želatīna, pielej NaCl šķīdumu, tad nerodas vispārslainas nogulsnes, bet AgCl paliek šķīdumā kā kolloids: rodas opaliscējošs AgCl sols. Šādiem aizsargkolloidiem klātesot, nav iespējamās daudzas nogulsnešanas reakcijas ķīmiskā analizē.

Kolloīdu nozīme ķīmiskā analizē. Tā kā kolloīdais vielas stāvoklis atrodas vidū starp rupjām suspensijām un īstiem šķīdumiem, tad katreiz, kad šķīdina kādu vielu, šķīšanas gaita iet pār kolloīdo stāvokli. Un otrādi: ja no šķīduma izkrīt nogulsnes, tad, molekulām asociējoties, nogulsnešanās gaita arī iet pār kolloīdo stāvokli. Laimīgā kārtā neorganisko vielu analizē vienmēr ir klāt elektrolīti, bet pašas vielas ir hidrofobas. Ja nav klāt aizsargkolloīdu, tad kolloīdais stāvoklis nav stabils. Tomēr ļoti bieži gadās, ka, izmazgājot nogulsnes, aizskalo visus elektrolītus; tad nogulsnes peptizējas un iet caur filtru. Tas bieži notiek ar daudziem hidroksīdiem un sulfīdiem, sevišķi ar arsēna, kadmīja, alvas, niķeļa, kobalta, molibdena un volframa sulfīdiem. No tā var izvairīties, ja nogulsnes izmazgā nevis ar tīru ūdeni, bet ar tādu, kas satur apm. 1% amonija nitrāta. Šī sāls tad gan paliek nogulsnēs, bet tā parasti netraucē turpmāko analīzes gaitu.

XII. Nomenklatūra

90. §. Binārie savienojumi, kas sastāv no 2 elementiem, dabū galotni **-ids**, ko piekār negatīvā elementa latīņu nosaukumam. Pozitīvā elementa nosaukumu izrunā pirmo, tam seko negatīvā elementa nosaukums ar galotni **-ids**. KCl ir kalija chlorīds, CuS vara sulfīds, CaO kalcijs oksīds, Mg_3N_2 magnezija nitrīds, CaH_2 kalcijs hidrīds. Ja oksīdam ir pievienojies ūdens, tad ir hidroksīds. Dažiem savienojumiem ir parasti arī citādi veidoti nosaukumi, kur negatīvais elements stāv pirms pozitīvā; galotne **-ids** tad atkrīt, jo pozitīvā elementa nosaukumam to nevar piekārt. KCl tad ir chlorkalījs, FeS sērdzelzs, CaCl_2 chlorkalcijs. Šie nosaukumi ir neveikli, neko neizsaka par savienojumu dabu un ne katreiz ir atvasināmi no savienojuma formulas, piem., CaO nesauc par „skābekļkalciju“, bet tikai par kalcijs oksīdu.

Galotni -ids piekaŗ savienojuma nosaukumam arī tad, ja kāds no savienojuma ieniem, kas pats jau sastāv no 2 vai 3 elementiem, ir dabūjis īpašu, no sastāva neatvasinātu nosaukumu. Tādi ir ammonija, NH_4' , ions, ciana, CN' , ions un rodana, SCN' , ions. Ja ar šiem ieniem savienojas kāds cits elementārs ions, vai arī, ja šie ieni savienojas savā starpā, tad arī savienojuma nosaukums beidzas ar galotni -ids. NH_4Cl ir ammonija chlorids, KCN kalija cianids, NH_4SCN ammonija rodanids.

Grūtības rodas, ja bināros savienojumos viena vai abas sastāvdaļas var būt ar dažādām vērtībām, un divi elementi, savienojoties savā starpā, var veidot vairākus savienojumus. FeO un Fe_2O_3 abi ir dzelzs oksidi, bet katrs ar citādām raksturīgām īpašībām. Vecākā nomenklaturā pozitīvā elementa rakstura izcelšanai te bija paredzēta gradācija ar piedēķļiem pie negatīvā elementa nosaukuma. Fe_2O_3 sauca par dzelzs oksidu, bet FeO par oksidulu. Galotne -uls vienmēr apzīmē zemāko oksidācijas pakāpi. Vai arī lieto latīņu nosaukumu un augstākai oksidācijas pakāpei piekaŗ burtu **i**, zemākai **o**; tad Fe_2O_3 ir ferrioksids, bet FeO ferrooksids. Citos gadījumos, kad divi elementi veido 3 un vairāk savienojumu, ņem palīgā grieķu skaitļus mono- (viens), di- (divi), tri- (trīs), tetra- (četri) u. t. t. un tos liek par piedēķļi pie negatīvā elementa nosaukuma, kas rāda, cik šā elementa atomu ir molekulā. Tā veidojas slāpekļa oksidu nosaukumi. N_2O ir slāpekļa oksiduls, NO monoksids jeb vienkārši oksids, NO_2 dioksids, N_2O_3 trioksids, N_2O_4 tetroksids un N_2O_5 pentoksids. Ka šāda raiba nomenklaturā dažos gadījumos var būt arī nenoteikta, redzams no Cr_2O_3 un CrO_3 nosaukumiem, jo tie abi būtu jāsauc par chroma trioksidu. Lai atšķirtu šos dažādos savienojumus, tad Cr_2O_3 sauc par chroma trioksidu, bet CrO_3 par chromskābes anhidridu.

Jaunākā Stock'a ieteiktā nomenklaturā ņem par pamatu pozitīvā elementa oksidācijas pakāpi, ko izteic ar romiešu ciparu iekavās pēc pozitīvā elementa nosaukuma. Cr_2O_3 ar trīsvērtīgu chromu sauc par chroma(III)-oksidu (izrunā chroma-trīs-oksidu) un CrO_3 par chroma(VI)-oksidu. Te vēl daži citi piemēri:

FeCl_2 dzelzs(II)-chlorids	NO_2 slāpekļa(IV)-oksids
SnO_2 alvas(IV)-oksids	N_2O_4 slāpekļa(IV)-oksids
FeS dzelzs(II)-sulfids	$\text{Co}(\text{OH})_3$ kobalta(III)-hidroksids
$\text{Cr}(\text{SCN})_3$ chroma(III)-rodanids	PbO_2 svina(IV)-oksids.

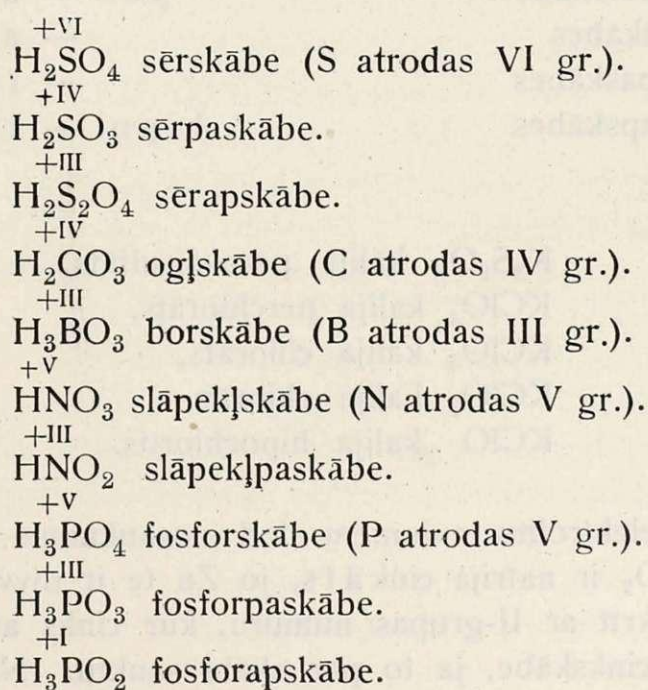
Arī jaunā nomenklaturā pilnīgi nenovērš visus pārpratumus. No minētiem piemēriem ir redzams, ka NO_2 un N_2O_4 dabū vienādus nosaukumus, bet te ķīmiskā ziņā izšķirība starp šām vielām nav liela, jo N_2O_4 ir NO_2 polimērs $= 2\text{NO}_2$. Tādēļ jauno nomenklaturu lieto tur, kur vecā ir neskaidra. Citos gadījumos, kur vecā ir pilnīgi skaidra, to lieto vēl joprojām. Tā PbO ir svina oksids un PbO_2 svina dioksids.

Ir gadījumi, kur neviens no binārā savienojuma elementiem nav noteikti pozitīvs vai negatīvs. Metāns, CH_4 , nav ne ūdeņraža karbīds, ne oglekļa hidrīds. Tādēļ īpašvārds metāns te ir īsti vietā. Tāpat visai noderīgs ir amonjaka, NH_3 , nosaukums, lai gan to varētu saukt arī par ūdeņraža nitridu, un ūdens nosaukums H_2O molekulai ūdeņraža oksīda vietā. H_2S joprojām sauc par sērūdeņradi un $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ par sērammoniju, lai gan noteiktāki te būtu ūdeņraža sulfīda un amonija sulfīda nosaukumi.

Peroksīdi jeb pārskābļi. Par peroksīdiem sauc tādus oksīdus, kas satur peroksīda grupu $-\text{O}-\text{O}-$. Peroksīdi ir ūdeņraža peroksīda, H_2O_2 , sāļi. Tādi peroksīdi ir BaO_2 , Na_2O_2 u. c., kas ar skābēm rada ūdeņraža peroksīdu. Turpretī PbO_2 , MnO_2 , NO_2 , ko agrāk sauca par peroksīdiem, ir tipiski dioksīdi.

Skābju nosaukumi. Latviešu valodā skābju gradācijas, atkarībā no centrālātoma oksidācijas pakāpes, izsaka ar priedēkļiem pie vārda „skābe“. Vārdu „skābe“ bez priedēkļa lieto tad, kad centrālātomam ir visaugstākā oksidācijas pakāpe. Visaugstākā oksidācijas pakāpe allaž sakrīt ar grupas numuru, kuŗā elements atrodas. Slāpekļis atrodas periodiskās sistēmas V grupā un augstākajā oksidācijas pakāpē tas ir piecvērtīgs. Skābi, kuŗā slāpekļis ir piecvērtīgs, sauc par slāpekļskābi. Arī fosfors atrodas V grupā, un skābe, kuŗā fosfors ir piecvērtīgs, ir fosforskābe. Sestās grupas sērs ir sešvērtīgs sērskābē.

Ja elementam ir divas vai trīs oksidācijas pakāpes, kas veido skābes, tad gradācija ir šāda: pēc „skābes“ nāk „paskābe“, tad „apskābe“. Paskābes un apskābes centrālātoma vērtība nestāv nekādā sakarā ar grupas numuru, bet paskābē tā ir zemāka nekā skābē, un apskābē zemāka nekā paskābē. Te daži piemēri:



Par **pārskābēm** sauc tādas skābes, kuŗu molekulā atrodas peroksida grupa -O-O-. Tādas ir sērpārskābe, $H_2S_2O_8$, sulfomonopārskābe, H_2SO_5 , chrompārskābe $H_2Cr_2O_{12}$ u. c.

Izņēmums no šās likumības ir VII grupas elementi. Skābes ar septiņvērtīgiem centrālajiem atomiem te sauc par pārskābēm, kaut gan molekulā nav -O-O- grupas un pašām skābēm arī nav pārskābju īpašību. $HClO_4$ ir chlorpārskābe, H_5IO_6 jodpārskābe un $HMnO_4$ manganpārskābe. „Skābes“ nosaukums tad paliek sekojošai zemākai oksidācijas pakāpei: pie halogēniem tā ir piecvērtīga, pie mangana sešvērtīga. $HClO_3$ ir chlorskābe, $HBrO_3$ bromskābe, HIO_3 jodskābe un H_2MnO_4 manganskābe. Tām seko paskābes $HClO_2$ un H_2MnO_3 un apskābes $HOCl$, $HOBr$ un HOJ . Tāda nepareiza nomenklatūra ir izveidojusies jau sen, kad vēl nebija periodiskās sistēmas, un palikusi visās valodās līdz šai dienai. Tikai krievu valodā no Mendeļejeva laikiem arī te ir pareiza ar elementu periodisko sistēmu saskaņota nomenklatūra.

Jaunākajā laikā istās pārskābes, kas satur peroksida grupu -O-O-, sākuši saukt par peroksiskābēm un to sālis par peroksisālim. $H_2S_2O_8$ sauc par peroksisērskābi un $K_2S_2O_8$ par peroksisulfātu. Neistajam pārskābēm paliek vecais nosaukums.

Anionu nosaukumi. Anionu nosaukumus veido pēc skābju gradācijām. „Skābei“ atbilst aniona nosaukums ar galotni -āts, ko piekaŗ centrālajam atomam latīņu nosaukumam. Pārskābes anionam tad pienākas tas pats nosaukums tikai ar priedekli „per un peroksi“. Paskābes anionam dod galotni -īts, bet apskābes anionam vēl liek priekšā hipo-

Peroksiskābes anions ir peroksi	— āts,
pārskābes	per — āts,
skābes	— āts,
paskābes	— its,
apskābes	hipo — its.

Piemēri.

$K_2S_2O_8$ kalija peroksisulfāts,
 $KClO_4$ kalija perchlorāts,
 $KClO_3$ kalija chlorāts,
 $KClO_2$ kalija chlorīts,
 $KClO$ kalija hipochlorīts.

Amfotero elektrolītu anioniem dod nosaukumus pēc tās pašas likumības. Na_2ZnO_2 ir natrija cinkāts, jo Zn te ir divvērtīgs, un tā oksidācijas pakāpe sakrīt ar II-grupas numuru, kur cinks atrodas. H_2ZnO_2 jeb $Zn(OH)_2$ būtu cinkskābe, ja to par skābi sauktu. $NaAlO_2$ ir natrija alu-

mināts, bet ar līdzīgu formulu NaCrO_2 ir natrija chromīts. AlO_2' dabū galotni **-āts**, tādēļ ka III-vērtīgs Al atbilst III grupai, kur Al atrodas. HALO_2 jeb ALOOH būtu aluminijskābe, ja to par skābi sauktu. Turpretī III-vērtīgs Cr sestajā grupā ir nākošā pēc augstākās oksidācijas pakāpe: galotne **-āts** te pienākas anionam ar VI-vērtīgu Cr atomu, piem., Na_2CrO_4 ir natrija chromāts. Skābe, no kuņas NaCrO_2 rodas, būtu chrompaskābe; tādēļ anionu CrO_2' sauc par chromītionu.

Kationu nosaukumi. Ja kationam ir divas oksidācijas pakāpes, tad augstākai dod galotni **i**, bet zemākai **o**, ko piekaŗ kationa latīņu nosaukumam. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ir ferrisulfāts, FeSO_4 ferrosulfāts. Kationiem, kam ir tikai viena oksidācijas pakāpe, sevišķas galotnes nav, un tad to apzīmē ar latvisku nosaukumu, piem., ZnCl_2 ir cinka chlorids. Dažās baziskās sāļīs, kur kations kopā ar skābekli veido raksturīgu grupu, šai grupai dod galotni **-il**, ko piekaŗ kationa latīņu nosaukumam. SbOCl ir antimonilchlorids, BiONO_3 ir bismutilnitrāts.

Komplekso savienojumu nosaukumus veido no to vienkāršo ionu un molekulu nosaukumiem, kas ietilpst kompleksā. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ir kalija ferriheksa-cianids, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ kalija kobalti-heksa-nitrīts, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ vaŗa tetramminsulfāts, H_2SiF_6 silicij-heksa-fluorūdeņŗaŗa skābe. Grieŗu skaitļa vārdus pa laikiem neizrunā, un tad nosaukumu saīsina: kalija ferricianids, kalija kobaltinitrīts. Galotne **i** vai **o** pie centrālatoma rāda, kāda oksidācijas pakāpe ir centrālatomam. Sīkāku un noteiktāku komplekso savienojumu nomenklatūru ir izstrādājis A. Werner's bet tā nav vēl ieviesusies. Sk. arī 185.

Otrā daļa.

Kvalitatīvā analīze

Vielas iedalījums.

Analizējamo vielu sadala trijās daļās. Vienu daļu izlieto kationu analīzei, otru anionu analīzei, bet trešo lielāko daļu atstāj speciālām reakcijām, priekšmēģinājumiem un atkārtojumiem. Apstrādāšanai ieteicams ņemt tik daudz vielas, ka lai parastās operācijas varētu izdarīt mēģināmā stobriņā, t. i. 0,2—0,5 g sausas vielas 10—20 cm³ šķīdumā.

Kvalitatīvā analīze sadalās sekojošās daļās:

- 1) priekšmēģinājumos,
- 2) vielas sagatavošanā analīzei slapjā ceļā,
- 3) kationu jeb elektropozitīvo sastāvdaļu uzmeklēšanā, un
- 4) anionu jeb elektronegatīvo sastāvdaļu uzmeklēšanā.

I. Priekšmēģinājumi

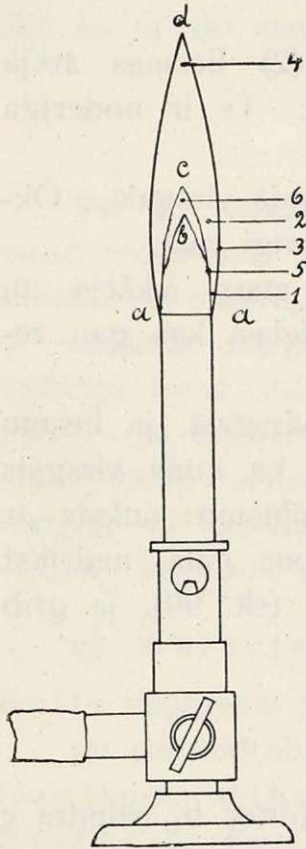
91. §. Priekšmēģinājumu nolūks ir — ātri un ar vienkāršiem līdzekļiem izzināt analizējamās vielas varbūtējo sastāvu un tādā kārtā paredzēt un novērst traucējumus un sarežģījumus slapjās analīzes gaitā. Priekšmēģinājumus izdara galvenā kārtā ar sausu analizējamo vielu. Ja analīzē ir dots šķidrums, tad viena šķidruma daļa ir jāiztvaicē un priekšmēģinājumi jāizdara ar sauso atlikumu.

Ieteicami sekojošie priekšmēģinājumi:

- 1) karsēšana karsējamā stobriņā,
- 2) reducēšana ar sodu uz ogles,
- 3) krāsainas boraka vai fosfāta pārles pagatavošana,
- 4) mēģinājums nokrāsot tumšu liesmu,
- 5) uzsodrējums uz aukstas porcelāna bļodiņas,
- 6) sakausējums ar sodu un salpetri,
- 7) apstrādāšana ar NaOH sārmu un
- 8) apstrādāšana ar H₂SO₄ skābi.

Bunzena deglis.

92. §. Karsēšanai analitiskās operācijās visvairāk lieto Bunzena degli (10. zīm.). Ar degļa iekšējo konstrukciju vislabāk var iepazīties, to izjaucot un atkal saliekot. Vairāk vai mazāk atgriežot aizgriezni, deglim var pievadīt lielāku vai mazāku gāzes plūsmu. Gaisa pieplūdumu var rēgulēt,



10. zīm.

vairāk vai mazāk noslēdzot gaisa pievada caurumus, ko izdara, griežot aptveri, kas atrodas stobra apakšējā galā. Tā sauc. taupības deglim stobrā ir vēl tieva gāzes pievada caurule, kas nenoslēdzas, kad pilnīgi aiztaisa aizgriezni. To lieto tad, kad deglis kādu laiku nav vajadzīgs un kad to negrib izdzēst.

Kad aptvere nostādīta tā, ka abi gaisa caurumi ir cieti, tad deglis deg ar gaišu liesmu. Gaismu izstaro cietas sakarsētas oglekļa daļiņas, kas rodas no deggāzes pakāpeniskas sadegšanas. Ja gaisa caurumi ir vaļā, liesma ir tumša, jo pietiekamā skābekļa daudzumā deggāze sadeg tieši par ogļskābes gāzi, neradot cietas oglekļa daļiņas. Ja gaisa caurumi ir vaļā un gāzes plūsmu pakāpeniski samazina, tad liesma „sitas atpakaļ“, ieraujas stobrā un deg pie caurumiņa, pa kuņu gāze ieplūst deglī. Deglis tad stipri sakarst. Tādā gadījumā gāze jānoslēdz, jāpagaida, kamēr deglis atdziest, jāaiztaisa ar aptveri gaisa caurumi un tad deglis jāaizdedzina. Vispār, katrai gāzes plūsmai jāpierēgulē arī gaisa plūsma, attiecīgi nostādot gaisa caurumu aptveri.

Tumšā liesma ir karstāka nekā gaišā. Ja gaišā liesmā, nemainot gāzes plūsmu, atverot gaisa caurumus, ievada gaisu, tad reizē ar spīdēšanas izbeigšanos samazinās arī liesmas augstums. Tas pats gāzes daudzums tad sadeg mazākā telpā, tādēļ temperatūra ir augstāka. Tumšā liesmā var saskatīt trīs joslas ar dažādu temperatūru. Iekšējā konā $a b a$, kas atrodas tūliņ virs degļa stobra, ir viszemākā temperatūra. Te vēl nenotiek gāzes degšana. Degkociņš, ievadīts šai konā, neaizdegas. Nākošā josla $a c a b a$ arī nav visai karsta. Te gāzes sadegšana nav pilnīga, jo pievadītā gaisa plūsma ir par mazu. Visaugstākā temperatūra ir ārējā daļā $a d a c a$, kur karstās gāzes sajaucas ar ārējo gaisu un kur sadegšana ir pilnīga. Te temperatūra sniedzas pāri 1500° , jo tieva dzelzs stiepute te sakūst. Dažreiz ir vajadzīga šaura plakana liesma. To dabū, ja degļa stobram uzbāž uzgali ar šauru spraugu.

Bunzens, kas šo degli ievada laboratorijas lietošanā, ieteic šādas reakcijām noderīgas vietas liesmā:

1) Liesmas pamats degļa tuvumā. Te temperatūra ir zema, jo aukstais gaiss no ārpuses un metalla stobrs no apakšas atvelk liesmai siltumu. Te ievada liesmā tādas vielas, kas ļoti ātri izgaist, kad grib novērot to spēju krāsot liesmu.

2) Visaugstākā temperatūra ir liesmas daļā mazliet augstāk par $\frac{1}{3}$ daļu no visas liesmas un vidū starp iekšējo konu un ārējo malu. Te izmēģina grūti sakausējamu vielu kūstamību un gaistamību.

3) Apakšējā oksidējošā daļa atrodas tūliņ zem (2) liesmas ārējā malā. Te temperatūra ir zema un skābeklis parākumā. Te ir noderīga vieta pērlīšu oksidēšanai.

4) Augšējā oksidējošā daļa atrodas liesmas nespīdīgajā virsgalā. Oksidēšanās te norit spēcīgi tik tad, ja gaisa caurumi ir pilnīgi vaļā.

5) Apakšējā reducējošā daļa atrodas uz robežas starp iekšējo un ārējo joslu. Te nereducējas dažas grūti reducējamas vielas, kas gan reducējas augšējā reducējošā daļā.

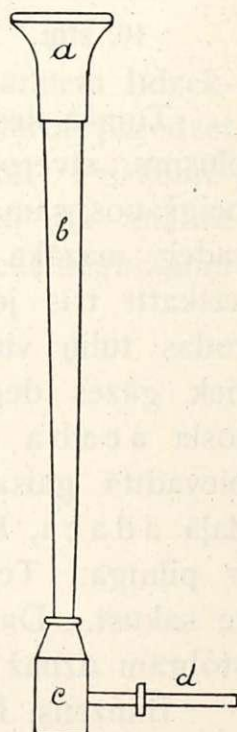
6) Augšējā reducējošā daļa atrodas iekšējā kona virsgalā, ja liesmu samazina un gaisa plūsmu, griežot aptveri, ierēgulē tā, ka kona virsgals sāk spīdēt. Taču nedrīkst par daudz samazināt gaisa plūsmu: auksta ar ūdeni pildīta porcelāna bļodiņa, nostādīta uz liesmas kona gala, nedrīkst pārklāties ar kvēpiem. Šai vietā reducē metallu oksidus (sk. 99), ja grib dabūt metallu uzsodrējumu uz bļodiņas dibena.

Pūšamā jeb lodējamā caurule.

93. §. Tā sastāv no koka piemutņa a, metalla caurulītes b, cilindra c un tievas caurulītes d. Visas daļas viegli noņemamas viena no otras, jo tās nav saskrūvētas, bet tikai iebāztas viena otrā. Ja pūšamo cauruli ilgi lieto nepārtraukti, tad cilindrā c sakrājas mitrums, kas jāizvāc. Pūšamo cauruli lieto gaisa pūšanai caur degļa liesmu, lai šo liesmu novadītu vajadzīgā vietā. Atkarībā no liesmas dabas un no tā, kādā liesmas daļā ievada caurules galu, var dabūt oksidējošu vai reducējošu liesmu. Var lietot ne tikai gāzes, bet arī petrolejas un sveces liesmu.

Ja ir vajadzīga oksidējoša liesma, tad samazina degļa liesmu līdz pusei no normālā augstuma, ievada pūšamās caurules galu līdz liesmas vidum vai vēl tālāk un, stipri pūšot gaisu caur liesmu, novada to vajadzīgā vietā. Oksidējamo vielu tad tur pie paša liesmas gala, lai arī gaisa skābeklis varētu tai piekļūt.

Ja ir vajadzīga reducējoša liesma, tad noslēdz degļa gaisa caurumus, caurules galu ievada tikai mazliet



11. zīm.

liesmā un pūš ne visai stipri, tikai tik stipri, lai gaišā liesma kļūtu tumša, un vērojot, lai liesma pilnīgi apklāj reducējamo vielu.

Visos gadījumos, kad strādā ar pūšamo cauruli, vajadzīga vienmērīga nepārtraukta liesma pūšamās caurules galā. Tādu var dabūt tikai tad, ja iemācās pa pūšanas laiku ieelpot gaisu, izlietojot vaigu dobumus par gaisa rezervuāriem. Kamēr praktikants to nemāk, pūšamā caurule nevar dot, ko no tās sagaida.

Karsēšana karsējamā stobriņā.

94. §. Sausu analizējamo vielu pa sarullētu papīra caurulīti ievada šaurā mēģināmā vai sevišķi pagatavotā karsējamā stobriņā, vērojot, ka neaptašķās stobriņa sienas. Ja tas tomēr gadās, tad stobriņa sienas notīra ar sarullētu filtrpapīra gabaliņu. Vielu karsē samazinātā degļa liesmā, stobriņu turot ieslīpi, sākumā pamazām, tad arvienu stiprāk, līdz sarkanai kvēlei. Ja analizējamā viela satur mitrumu, konstitūcijas vai kristallūdeni, tad stobriņa sienas drīz vien pārklājas ar sīkām ūdens pilītēm. Stobriņu izslauka ar sarullētu filtrpapīra gabaliņu un karsēšanu turpina. Pa karsēšanas laiku var novērot šādas pārmaiņas ar analizējamo vielu:

a) Karsējamā viela sublimējas.

Balts sublimāts norāda uz ammonija sālīm, arsena un antimona trioksīdu un dzīvsudraba sālīm.

Dzeltens sublimāts: arsena trisulfīds, dzīvsudraba jodīds, sērs.

Pelēks un tumšs sublimāts: brīvi elementi: dzīvsudrabs, arsens, jods.

Krāsas maiņa novērojama pie daudzām smago metālu sālīm un pie vielām ar organiskām sastāvdaļām; pēdējā gadījumā atdalās arī gāzes ar smaku.

b) Karsējamā viela pilnīgi izgaist.

Pilnīgi izgaist: skābeņskābe, visas ammonija sāļi, izņemot halogēnīdus (tie sublimējas) un savienojumus ar ugunī stipriem anioniem (borāti, chromāti, fosfāti).

c) Karsējamā viela atdala gāzes un garaiņus.

O₂ atdalās no visiem peroksīdiem, HgO, nitrātiem un chlorātiem. Stobriņā iebāzts skaliņš ar kvēlojošu oglīti uzliesmo.

CO₂ atdalās no daudziem karbonātiem, visiem oksalātiem un daudzām organiskām vielām; pēdējās pārogļojas, un sajūtama stipra gruzduma smaka.

NO₂ atdalās no dažiem nitrātiem un nitrītiem: sarkanbrūni garaiņi ar asu smaku.

Reducēšana uz ogles.

95. §. Sausu analizējamo vielu saberž ar ogles pulveri un divkāŗšu sodas daudzumu. Vienu naŗa galu no ŗada maisijuma ievieto mazā bedrītē uz cietas bēŗza vai liepas ogles un karsē, uzpūŗot reducējoŗu liesmu (sk. 93) ar pūŗamo cauruli. Ja viela ir viegla un no pūŗsmas aizskrien (MgO!), tad to saslapina un cieŗi iespieŗ bedrītē. Reducēŗana neizdodas, ja vielas ņem par daudz un to visu nevar aplāŗ ar liesmu. Pūŗana jāturpina bez pārtraukuma 2—3 minūtes.

Liesmas gāzes un ogle reducē daŗu metallu oksidus par brīvu metallu, kas paliek uz ogles kā smilŗveidīgi sārņi vai arī sakūŗ par graudu. Daŗu metallu oksidi karstumā izgaist un nosēŗas uz ogles raksturīga uz-sodrējuma veidā. Dabūto metalla graudu izŗķidina slāpekļskābē vai karaļūdenī un slapjā ceļā izzina, kas tas par metallu.

Graudu dod sekojoŗo metallu savienojumi:

Ag Spoŗs, balts metalla grauds.

Cu Sarkani smilŗveidīgi sārņi, reti kad sakūŗ par graudu.

Pb Mīksts grauds; spoŗs, kamēr to aplāŗ liesma; gaisā atdziestot oksidējas un pārklājas ar blāvu oksidu kārtiņu. Uz ogles dzeltens-uzsodrējums.

Bi Trausls, nespodrs grauds. Uz ogles dzeltens-uzsodrējums.

Sb Trausls, nespodrs grauds. Uz ogles liels balts-uzsodrējums.

Sn Reducējas ļoti grūti. Ieteicams ņemt sodas vietā natrija oksalātu. Dod nespodru, mīkstu graudu un lielu, baltu-uzsodrējumu.

Dod tikai-uzsodrējumu.

Zn Nereducējas; dod tikai lielu, baltu-uzsodrējumu. Karstumā ZnO dzeltenā krāsā, atdzisis — baltā.

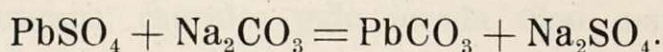
Cd Dod tikai brūnu-uzsodrējumu.

As Tikai retumis dod niecīgu-uzsodrējumu. Pa karsēŗanas laiku attīsta stipru ķiploku smaku.

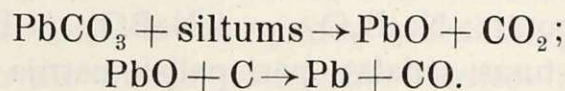
Fe-, Co-, Ni- un Mn- savienojumi dod pelēkus vai melnus nekūŗstoŗus sārņus.

Ca-, Sr-, Al- un Mg- oksidi karstumā stipri spīd.

Reakcijas. Augstā temperatūrā metallu sālis reaŗē ar sakūŗuŗu sodu divkāŗŗas apmaiņas reakcijā:



Natrija un kalija sāļi sakūst un pa daļai iesūcas oglē. Citu metālu karbonāti karstumā sadalās, un ja ogle spēj reducēt radušos oksīdu, rodas brīvs metāls.

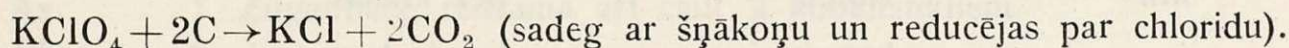
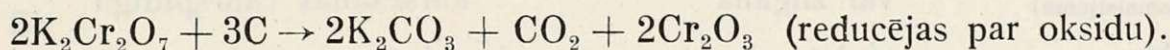
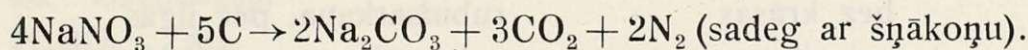
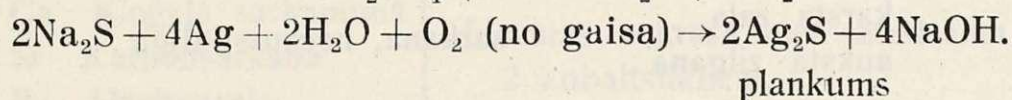
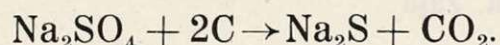


Ja metāla oksīds sublimējas, rodas uzsodrējums. Arī tad, ja sublimējas brīvs metāls, rodas oksīdu uzsodrējums, jo metāla tvaiki ārpus liesmas sadeg gaisa skābeklī.

Anionu reducēšana. Heparreakcija.

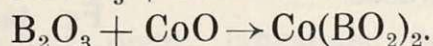
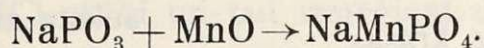
96. §. Ar skābekli bagātas vielas: nitrāti, nitriti, perchlorāti, chlorāti, bromāti, jodāti, chromāti, sulfāti un visi pārskābļi karstumā uz ogles reducējas ar šņakoņu, sevišķi tad, ja tos karsē nesamaisītus ar sodu. Nitrāti un nitriti reducējas līdz brīvam slāpeklim, halogēnu skābekļa savienojumi par halogēnīdiem, sulfāti par sulfīdiem, chromāti par chromoksīdu. Svarīgs ir tas apstāklis, ka visi savienojumi, kuŗu sastāvā ir sērs, pēc reducēšanas uz ogles rāda sulfīdu reakciju, ko izdara ar sārņiem, kas paliek uz ogles. Mazu gabaliņu sārņu (t. s. hepar sulfuris, sēra aknas) uz spodra sudraba naudas gabala saberž un saslapina ar ūdeni. Gadījumā, ja analizējamā vielā ir sērs, vienalga kādā savienojumā, uz naudas gabala paliek melns plankums (heparreakcija). Te tomēr jāņem vērā, ka sērs var būt nācis no deggāzes, kas gan visai reti gadās. Bez tam arī jodīdi līdzīgos apstākļos spēj radīt tumšu plankumu. Turpretī, ja plankums nerodas, tad analizē sēra savienojumu nav.

Reakcijas.



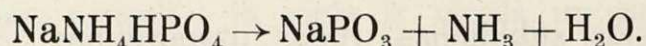
Krāsainas pērles pagatavošana.

97. §. Metafosfātiem un bora trioksīdam piemīt spēja karstumā, šķidrā stāvoklī, savienoties ar metālu oksīdiem: rodas ortofosfāti un metaborāti;



Šie savienojumi sakausētā veidā ir caurspīdīgi kā stikls. Dažu metālu oksīdi piešķir stiklainām vielām raksturīgu nokrāsu, pēc kuŗas

var noteikti spriest, ka analizē ir klāt meklētā metalla savienojumi. Sakausējumu izdara degļa liesmā platīna stiepuļes austiņā, iegūstot skaistu apaļu pērlīti. Pērlītes pagatavošanai lieto boraku un natrija ammonija hidrofosfātu. Boraks ir poliborāts: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow 2\text{NaBO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$. Natrija ammonija hidrofosfāts karstumā sadalās, pāri paliek natrija metafosfāts:



Metalliem, kam karstumā ir stabilas dažādas oksidācijas pakāpes, pērlītes var būt ar dažādu nokrāsu, atkarībā no tā, vai pērlīte ir izkarsēta oksidējošā vai reducējošā liesmas daļā.

Pērlī gatavo platīna stiepuļes austiņā. Iepriekš sakausē mazu fosfāta vai boraka lodīti un tad tai pievieno niecīgu daudzumiņu analīzes. Ja analīze ir sausa, tad ar saslapinātu pērlīti pieskaņas analīzes pulverim tā, ka tai pielīp daži pulveļa graudiņi. Ja analīze ir šķidrums, tad aukstu pērlīti iemērc analīzē un izkarsē. Šo operāciju atkārtoti, kamēr pērlīte dabū vajadzīgo krāsas spilgtumu. Pārāk stipri krāsotas pērlītes ir grūti novērot.

Oksidēto pērlī gatavo degļa liesmā pie 3, reducēto pie 5 vai 6. Sk. 10.. zīm.

	Oksidētās pērlītes:	Reducētās pērlītes:
Ni	brūna	pelēka
Co	zila	zila
Cr	zaļa	zaļa
Fe	karsta brūna auksta zaļa	zaļa
Cu	karsta zaļa auksta zilgana	sarkana, necaurspīdīga
Sn (ar mazu Cu piemaisījumu)	bez krāsas vai zilgana	rubinsarkana, pēc ilgas karsēšanas caurspīdīga
Mn	violeta	bez krāsas
V	brūngani dzeltena	karsta brūngani zaļa auksta zāles zaļumā
Mo	bez krāsas	auksta zāles zaļumā vai zilgani zaļa
W	bez krāsas	auksta zila, bet ja ir klāt Fe, tad sarkanbrūna.

Silikāti (ne visi!) fosfāta pērlē dod t. s. skeletu: tie pilnīgi neizšķīst; paliek pāri labi saredzamas graudiņu kontūras.

Mēģinājumi ar tumšas liesmas nokrāsošanu.

98. §. Pt stiepules notīrīšana un uzglabāšana. Liesmas nokrāsošanai lieto to pašu Pt stiepuļi, ar ko gatavo krāsainās pērlītes. Tādēļ stiepuļe pēc lietošanas katreiz rūpīgi notīrāma. Pērlītes atliekas, kas piekusušas stiepuļei, notīra ar boraka pērlīti. Ja pērlīti karsē liesmas malā tā, ka tai viena puse ir karstāka nekā otra, tad pērlīte slīd pa stiepuļi uz auksto pusi. Pārbīdot pērlīti pa stiepuļi no viena gala uz otru vairāk reizes, var savākt visas iepriekšējo pērlīšu atliekas stiepuļes galā un nokratīt. Paliek tikai necīgi boraka atlikumi. Tos izkarsē plēšu liesmā, kamēr pazūd dzeltenā natrija krāsa. Pt stiepuļi uzglabā atsevišķā stobriņā konc. HCl skābē, izlaižot caur aizbāzni stiepuļes stikla kātiņu.

Liesmas krāsošana. Analizējamo vielu vienu pašu vai kopā ar konc. HCl skābi uz Pt stiepuļes ievada tumšā degļa liesmā. Dažas vielas piešķir liesmai raksturīgu nokrāsu. Vislabāk to var novērot tumšā vietā. Dienas laikā liesma vismaz jāaizklāj no tiešas dienas gaismas.

Na Spilgta dzeltena liesma, neredzama caur 2 kobaltstikliem, kas natrija gaismu nelaiž cauri. Liesmas apspīdēti kalija dichromāta kristalli šķietas bāli; cilvēka miesa izskatās zilgana kā mironim. Na atrodas gaisā putekļos un kā necīgs piemaisījums gandrīz visās vielās; bet mazi Na daudzumi ātri izgaro, un Na krāsojums izzūd. Ar savu lielo spilgtumu Na gaisma dažkārt aizklāj citu elementu krāsojumus.

K Violeta liesma. Na liesma to pilnīgi aizsedz. Caur 2 kobaltstikliem, kas Na gaismu nelaiž cauri, K liesma redzama sārta krāsā.

Ca	Ķieģeļa sarkanumā	} Liesmas nokrāsa nav saredzama caur 2 kobaltstikliem.
Sr	Karminsarkana	
Ba	Dzeltenzaļa	
H ₃ BO ₃	Zaļa.	

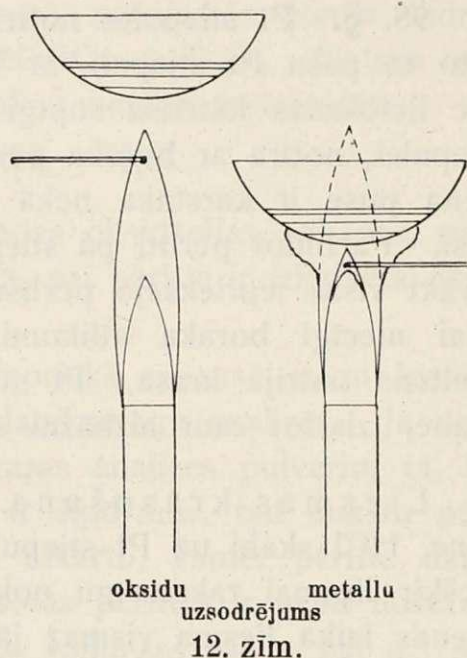
Sb	} Zilganbāla, redzama arī caur 2 kobaltstikliem.
As	
Pb	
Cu	

Ba- un Sr- sulfātus, kas nešķīst HCl skābē, ieteicams iepriekš reducēt par sulfīdiem, karsējot liesmas reducējošā daļā pie 6 (sk. 10. zīm.), saslapināt ar konc. HCl skābi un tad izmēģināt uz liesmas nokrāsošanu.

Dabiski silikāti, piem. laukšpats, nekrāso liesmu, kaut gan satur K un Na. Tos vajaga iepriekš reducēt ar Hempel'a paņēmienu, karsējot ar metalliska magnezija pulveri. Sk. 103.

Uzsodrējums uz porcelāna bļodiņas.

99. §. Analizējamo vielu uz gaŗas asbesta ŗķiedras ievada degļa liesmā un karsē. Oksidu uzsodrējumu dabū, ja karsēšanu izdara augšējā oksidējošā daļā (12. zīm.) un bļodiņu ar ūdeni nostāda 1—1,5 cm virs liesmas. Metallu uzsodrējums rodas, ja analīzi karsē augšējā reducējošā daļā un bļodiņu ar ūdeni novieto zemāk, tā ka tās dibens skaŗas pie liesmas iekšējā kona virsgala. Bļodiņas dibenam vajaga būt glazētam. Degļa liesmu pamazina uz pusi; metallu uzsodrējuma dabūšanai samazina gaisa caurumus, kamēr liesmas iekšējā kona virsgals sāk spīdēt, tomēr ne tā, ka bļodiņas dibens varētu pārklāties ar kvēpiem.



oksidu uzsodrējums
metallu uzsodrējums
12. zīm.

Oksidu uzsodrējums.

As Balts uzsodrējums; apģarots ar NH_3 , dod ar AgNO_3 dzeltenu plankumu (Ag_3AsO_3), kas pazūd, ja to stipri apģaro ar NH_3 .

Sb Balts uzsodrējums; apģarots ar NH_3 , dod ar AgNO_3 melnu plankumu (Ag), kas nepazūd no tālākas apģarošanas ar NH_3 .

Metallu uzsodrējums.

As Brūns vai melns uzsodrējums; pazūd, ja to apģlapina ar NaOCl .

Sb Melns uzsodrējums; nepazūd, ja to apģlapina ar NaOCl .

Bi Iedzeltens oksidu uzsodrējums; dod melnu plankumu (Bi), ja to sasģlapina ar Na_2SnO_2 ŗķīdumu.

Cd Brūns oksidu uzsodrējums; dod melnu plankumu (Ag), ja to sasģlapina ar AgNO_3 , bez amģonģjaka.

Oksidēšana sakausējumā ar sodu un salpetri.

100. §. To dara nolūkā izģināt, vai analģzē ir klāt Cr un Mn savienojumi. Cr oksidēģas par chromātu dzeltenā krāsā, Mn par manganātu zaģā krāsā. Ja klāt ir abi divi, tad manganāts aizģsedz chromātu;

pēdējo grūti saskatīt arī tad, ja analizē ir klāt tādi kationi, kas rada oksīdus tumšā krāsā. Tādā gadījumā sakausējumu izvelk ar siltu ūdeni, paskābina ar etiķskābi un chromātu nogulsnē ar barija chlorīdu. Zaļo mangānāta nokrāsu vienmēr var viegli saskatīt. Reakcijas sk. pie Cr un Mn.

101. §. Apstrādāšana ar sērskābi un nātrija hidroksīdu.

(Priekšmēģinājums uz anioniem.)

a) Ar atšķaidītu sērskābi attīstās:

Gāzes bez krāsas:

CO_2 — no karbonātiem; bez smakas; saduļķo $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pilienu stikla irbuļa galā, ja to tur stobriņā.

SO_2 — no sulfītiem un tiosulfātiem; gāze ar asu smaku, ož pēc degoša sēra; arī saduļķo $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pilienu.

HCN — no cianīdiem; ož pēc rūgtām mandelēm; arī saduļķo $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pilienu. Ļoti indīga!

H_2S — no sulfīdiem; ož pēc sapuvušām olām. Svina acetāta papīrīti krāso melnu.

O_2 — no peroksīdiem, bez smakas. Kvēlojošs skaliņš uzliesmo, ja to iebāž stobriņā.

CH_3COOH — karstumā no acetātiem; ož pēc etiķa.

Krāsaini garaiņi:

NO_2 — no nitrītiem; sarkanbrūni garaiņi ar asu smaku. Krāso jodkalija stērķeļu papīrīti zilu.

Cl_2 — no hipochlorītiem; zaļgandzeltēna gāze. Arī krāso jodkalija stērķeļu papīrīti zilu.

b) Ar koncentrētu sērskābi attīstās:

Gāzes bez krāsas:

HF un SiF_4 — no fluorīdiem un fluorsilikātiem; gāze ar dzēlīgu smaku; saduļķo ūdens pilienu stikla irbuļa galā un saēd stiklu: stobriņa sienas kļūst blāvas.

HCl — no chlorīdiem; gāze ar asu smaku, gaisā kūp; saduļķo AgNO_3 pilienu stikla irbuļa galā.

CH_3COOH — no acetātiem; ož pēc etiķa.

SO_2 — no rodanīdiem. Ja analizē ir klāt reducētāji (C, S, HgCN , Hg_2Cl_2 un brīvi metalli), tad SO_2 var celties arī no pieliktās konc. sērskābes reducēšanās.

CO — no oksalātiem, tartrātiem un cianidiem; deg ar zilu liesmu.

O₂ — no chromātiem, permanganātiem un peroksidiem.

Krāsainas gāzes un garaiņi:

NO₂ — no nitrātiem; sarkanbrūni garaiņi.

CrO₂Cl₂ — no chloridiem, ja klāt ir arī chromāti; brūni garaiņi.

Br₂ un HBr — no bromīdiem; brūni garaiņi.

J₂ un HJ — no jodīdiem; violeti garaiņi; krāso stērķeļu papīrīti zilu.

ClO₂ — no chlorātiem; dzeltena gāze. Karstumā dažreiz eksplodē.

Viela kļūst melna: organiskas vielas (tartrāti) karstumā ar konc. sērskābi pārģojas.

Tai pašā reizē ieteicams izmēģināt ar atsevišķām analizējamās vielas porcijām uz borātiem un acetātiem.

Borāti un H₃BO₃. Porcelāna tīgelī samaisa vienu naža galu analizējamās vielas ar spirtu, pieliek 5—10 pilienus konc. sērskābes, labi samaisa, mazliet uzilda un tumšā vietā aizdedzina. Spirts deg ar zaļu liesmu (216).

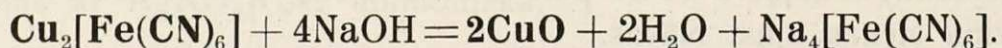
Acetāti. Sausu analizējamo vielu samaisa ar spirtu un konc. sērskābi. Ja maisījumu silda, attīstās patīkama etilēķesterā, CH₃COOC₂H₅, smaka.

Apstrādāšana ar NaOH sārmu.

(Priekšmēģinājums uz NH₃ un dzelzscianīdiem).

Sausu vai šķidru analizējamo vielu vāra ar NaOH sārmu. Ja analizē ir klāt amonija savienojumi, tad ir sajūtama stipra NH₃ smaka. Sarkanais lakmusa papīrītis garaiņos kļūst zils; HgNO₃ papīrītis kļūst melns.

Ja klāt ir arī kompleksi dzelzscianīdi, tad NaOH sārms tos sadala: nogulsnē metālu hidroksīdus resp. oksīdus, bet nātrija dzelzscianīdi paliek šķīdumā.

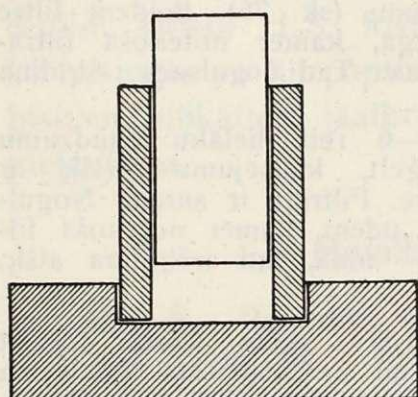


(Ar **trekniem** burtiem nolīdzinājumā ir apzīmēta **cieta** viela, **nogulsnes**). Filtrē, filtrātu paskābina ar atšķaidītu HCl skābi un dala uz pusēm. Vienai pusei pielej FeCl₃; tumšzilas nogulsnes — Berlīnes zilums — norāda uz ferrocianīdu klātbūti. Otrai pusei pielej FeSO₄; tumšzilas nogulsnes — Turnbula zilums — norāda uz ferricīdīdu klātbūti.

II. Vielas sagatavošana analīzei slapjā ceļā

102. §. Ja analizējamā viela ir šķidra, tad tā jau ir gatava analizēšanai slapjā ceļā; atliek tikai pārlicināties, vai nav klāt vielas, kas traucē slapjās analīzes normālo gaitu (110). Ja analizējamā šķīdumā ir klāt daudz brīvas skābes, tad to vajaga atšķaidīt ar ūdeni, vai arī brīvo skābi aizdzīt ar iztvaicēšanu (108). Pārāk atšķaidīti šķīdumi, piem., dabiskie ūdeņi, pirms stājas pie izšķīdušo cieto vielu meklēšanas, iepriekš jākoncentrē.

103. §. Sasmalcināšana. Sausas vielas iepriekš jāsmalcina, tad jāšķīdina. Grūti sasmalcināmi ir daži rūpniecības ražojumi: ferrosilīcijs, baltais ķets u. c. metallurģijas pusfabrikāti, kā arī daži dabas ieži un minerāli. Trauslas vielas sadauza un saberž piestiņā. Lielus gabalus ietin rakstāmā papīrā (lai varētu savākt smalkumus) un sadauza ar spēcīgiem veseļa sitieniem. Tālāku sasmalcināšanu izdara ļoti cieta tērauda cilindrā („dimantmiezerī“), kas iestiprināms tērauda platē un noslēdzams ar tērauda piestalu (13. zīm.). Sasmalcināšanu izdara, sitot ar veseri uz piestalas. Galīgo saberšanu izdara porcelāna vai achata piestiņā. Grūti šķīstošas vielas jāsmalcina, līdz kamēr pirkstos vairs nevar sajūst atsevišķus graudiņus. Parastās sāļi, oksīdi un sulfīdi, kas samērā viegli šķīst ūdenī vai skābēs, nav tik smalki jāsa-



13. zīm.

herž; pietiek, ja sadauza lielos gabalus, lai pārītrinātu šķīšanu. Sīkstas vielas — metālus sasmalcina ar vīli. No lieliem gabaliem ar urbi izgriež skaidas vajadzīgā daudzumā.

104. §. Šķīdināšana. Vielas šķīdinot, šķīdinātāji lietojami šādā kārtībā: 1) ūdens, 2) HCl skābe, atšķaidīta un koncentrēta, 3) HNO₃ skābe, atšķaidīta un koncentrēta, un 4) karaļūdens (1 d. HNO₃ + 3 d. HCl). Šķīdina sākumā aukstā šķīdinātājā, ja nešķīst, tad pamazām sasilta līdz viršanai. Ja ūdenī šķīdinot paliek pāri necīgs vielas daudzums, tad atlikuma pēc šķīduma noliešanas mēģina izšķīdināt mazā daudzumā skābes; ja šķīst, abus šķīdumus savieno.

Ja analīzi šķīdina HNO₃ skābē vai karaļūdenī, tad jāņem vērā, ka no sulfīdiem paliek pāri sērs, kas izšķīst tikai pēc ilgas vārīšanas. Bet nav vajadzīgs to izšķīdināt; pietiek, ja pārlicinās, ka tas ir sērs (deg ar zilganu liesmu, degoša sēra smaka un viegli šķīst sērogleklī).

Vielas, kas nešķīst nevienā šķīdinātājā, jāsadala un jāpārverš šķīstošā veidā. Vērtīgus aizrādījumus te var dot priekšmēģinājumi.

105. §. Nešķīstošu savienojumu sadalīšana.

Viela un kā to atrod	Sadalīšanas paņēmieni.
<p>1. Silikāti un SiO_2. SiO_2 atrod: 1) Vielu karsē ar CaF_2 + konc. H_2SO_4 platīna vai svina tiģeli: atdalās SiF_4, kas saduļķo ūdens pilienu stikla irbuļa galā (186).</p>	<p>Sakausē labi sasmalcinātu analīzi ar 4—6 reiz lielāku daudzumu NaKCO_3 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) platīna tiģeli, kamēr masa kļūst mierīga. Kausējumu vāra ūdenī, pieliekot HCl līdz skābai reakcijai, un beidzot iztvaicē sausu, aplej ar 2—3 ccm konc. HCl skābes un atkal iztvaicē sausu. To atkārti 3 reizes, lai SiO_2, kas sākumā šķīst, pārietu nešķīstošā veidā. Beidzot sauso atlikumu izvelk ar konc. HCl skābi, atšķaida ar ūdeni un filtrē. Pārī paliek SiO_2, kas nešķīst. Filtrātā atrodas kationi. Sk. arī 221.</p>
<p>2. Sulfāti: BaSO_4, SrSO_4, PbSO_4 un CaSO_4. Sēru atrod ar heparreakciju; Na_2CO_3 novārījumā atrod SO_4^{2-} ionu. Pb atrod ar reducēšanu uz ogle. Ba, Sr un Ca atrod ar liesmas reakciju. Mazu vielas daudzumiņu uz platīna stiepuļes reducē degļa liesmā, saslapina ar konc. HCl un izmēģina uz liesmas nokrāsošanu (98).</p>	<p>a) Vāra ar konc. Na_2CO_3 šķīdumu (apm. 1 g vielas uz 100 cm^3), pastāvīgi saskalojot, 15—20 minūtes un karstu filtrē. Ja analizē ir BaSO_4, tad šo operāciju izdara divreiz, katreiz ņemot jaunu Na_2CO_3 šķīdumu (sk. 75). Beidzot filtrē un nogulsnes izmazgā, kamēr notekošā filtrātā vairs nav SO_4^{2-} iona. Tad nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē.</p>
<p>3. Fluorīdi un fluorsilikāti. Fluorionu atrod, analizējamo vielu karsējot ar konc. H_2SO_4 skābi un SiO_2: atdalās SiF_4, kas saduļķo ūdens pilienu stikla irbuļa galā (186).</p>	<p>b) Sakausē ar 4—6 reiz lielāku daudzumu NaKCO_3 platīna tiģeli, kausējumu izvelk ar karstu ūdeni un filtrē. Filtrātā ir anioni. Nogulsnes mazgā ar siltu ūdeni, kamēr notekošā filtrātā vairs nav SO_4^{2-} iona, tad izšķīdina atšķ. HCl skābē.</p>
<p>4. Sudraba halogenīdi: AgCl, AgBr un AgJ.</p>	<p>Karsē ar konc. H_2SO_4 skābi, kamēr izgaist viss fluors kā HF un SiF_4, platīna vai svina bļodiņā. Ja rodas nešķīstoši sulfāti, tos sadala, kā augstāk aizrādīts.</p>
<p>Sudrabu atrod, reducējot uz ogle. Halogenus atrod: analizējamo vielu samaisa ar Zn putekļiem, aplej ar atšķ. H_2SO_4 skābi un uzvāra; pēc dažām minūtēm filtrē un filtrātā meklē HCl, HBr un HJ.</p>	<p>a) Vāra 5—10 min. ar 2-norm. KOH sārmu + 25% -īgu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ šķīdumu līdzīgos tilpumos, piesātina ar H_2S gāzi, pieliek NH_4Cl un tad filtrē. Nogulsnes izšķīdina verdošā atšķ. HNO_3 skābē un izmeklē uz kationiem. Filtrātu paskābina, un ja izkrit nogulsnes, tad tās izmeklē uz II B grupas kationiem.</p>
<p>5. Dabiski minerāli un stipri izkarsēti oksīdi Al_2O_3 un Cr_2O_3. Alumīniju atrod ar Tenāra reakciju, sakausējot ar $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ un pērles reakciju.</p>	<p>b) Sakausē ar NaKCO_3 porcelāna tiģeli, kausējumu izvelk ar karstu ūdeni. Filtrātu izmeklē uz anioniem. Nogulsnes (ja sudrabs vien, tad metāliskais grauds) izšķīdina karstā HNO_3 skābē un izmeklē uz kationiem.</p>
<p>6. SnO_2. Alvu atrod reducējot uz ogle. Metalla graudu izšķīdina karstā puskoncentrētā HCl skābē.</p>	<p>Sakausē ar 3—4 daļām NaKCO_3 vai 6 daļām $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$; kausējumu izšķīdina atšķ. HCl skābē un izmeklē parastā kārtā uz anioniem un kationiem.</p>
	<p>Sakausē slēgtā porcelāna tiģeli uz mazas liesmas ar $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$, kamēr izdeg viss liekais sērs, kas atdalās garaiņu veidā gar tiģeļa vāciņa malu. Kausējumu, Na_2SnS_3, izšķīdina ūdenī un izmeklē kā II B grupas šķīdumu sērāmonijā.</p>

Reducēšana ar Hempel'a paņēmieni.

106. §. Sausu sasmalcinātu analizējamo vielu samaisa ar alumīnija vai magnēzija pulveri, maisījumu izbārsta plānā kārtā uz filtrpapīra gabaliņa vienas puses. Otru, brīvo pusi uzloka un pārklāj ar pulveri apbērtai pusei, tad abas puses kopā sarullē. Papīra rullīti aptin ar mikstu tievu dzelzs stiepuli, vērojot, ka tinumi iznāk tuvu viens pie otra. Beigās atstāj 5—10 cm garu stiepules galu brīvu. Turot aiz stiepules gala, papīra rullīti aizdedzina pie gaišas degļa liesmas. Tūlīn sākas reakcija, kas norit dažās sekundēs. Alumīnijs resp. magnēzijs reducē smagos metālus, arī SiO_2 un B_2O_3 par brīvu Si un B, vieglie metāli nereducējas. Sulfāti pārvēršas par sulfīdiem, fosfāti par fosfīdiem. Tiklīdz ka iesākas reakcija, spirāli iegremdē degļa stobrā, lai nenotiktu oksidēšanās, un ļauj tur atdzist gāzes atmosfērā. Atdzisušo spirāli attaisa un vielu šķīdina HCl skābē. Sulfīdi attīsta H_2S , fosfīdi PH_3 ar ķiploku smaku. Reducētie Si un B, kā arī ogle no filtrpapīra nešķīst. Šis paņēmiens ieteicams tad, kad no dabiskiem silikātiem jāatbrīvo K un Na un kad sakausēšana ar Na_2CO_3 nav pieļaujama.

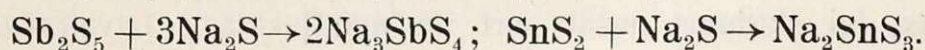
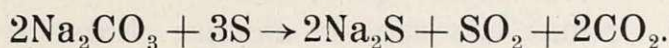
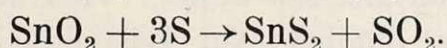
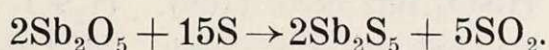
Metallu un to sakausējumu šķīdināšana.

107. §. Parastais metālu šķīdinātājs ir konc. HNO_3 skābe (īp. sv. 1,2) ar ūdeni uz pusēm. Bet ja šķīdina Sb un Sn un to sakausējumus, tad paliek pāri balta nešķīstoša masa (Sb_2O_5 un SnO_2). Tādā gadījumā to vāra ar HNO_3 skābi, kamēr vairs neattīstās brūni garaiņi, iztvaicē sausu un atlikumu karsē vēl dažas minūtes pie 120° . Pēc tam saslapina sauso vielu ar konc. HNO_3 skābi, atšķaida ar ūdeni un filtrē. Filtrātā atrodas visi metāli, kas šķīst HNO_3 skābē; nogulsnēs SnO_2 un Sb_2O_5 . Balto atlikumu izmazgā un sakausē ar $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ slēgtā porcelāna tiģelī uz mazas liesmas un izšķīdina ūdenī.

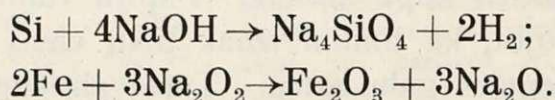
Beigās var palikt pāri Si, SiO_2 un metāli, kas nešķīst un neoksidējas HNO_3 skābē (Au, Pt u. c.).

No negatīvām sastāvdaļām metālu sakausējumos var būt Si, S, C un P. Ogleklis oksidējas un aiziet kā CO_2 , sērs un fosfors slāpekļskābē oksidējas par H_2SO_4 un H_3PO_4 , Si par SiO_2 , kas paliek pāri.

Reakcijas.

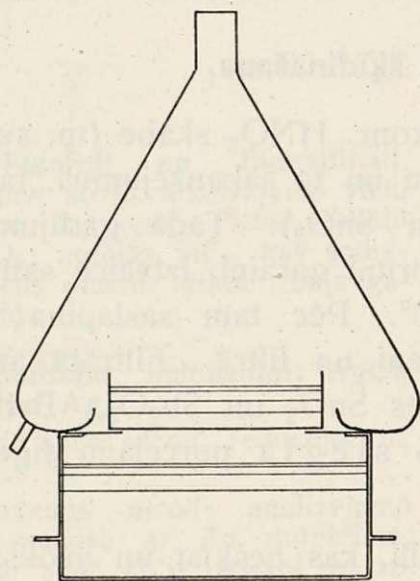


Dažu metālu sakausējumi ar silīciju, ja pēdējā saturs ir liels, nešķīst ne skābēs, ne karāļūdenī. Tādi ir dzelzs un vaļa silicīdi. Lai pierādītu tanīs Si, tos sakausē ar NaOH vai KOH, beigās pieliekot arī Na_2O_2 , lai labāk oksidētos metāls. Si izspiež H no NaOH un veido silikātu, metāls oksidējas par oksīdu. Sakausēšanu izdara sudraba vai dzelzs tiģelī.

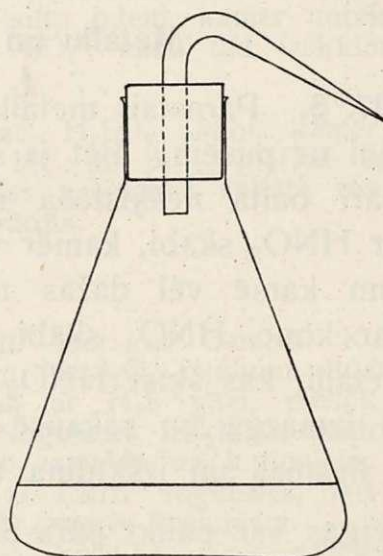


Sakausējumu apstrādā ar atšķ. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ un iztvaicē, līdz kamēr sāk parādīties balti H_2SO_4 garaiņi, tad izvelk ar ūdeni un beidzot ar konc. HCl. Neizšķīdušajā atlikumā meklē SiO_2 .

108. §. Skābes iztvaicēšana. Ja analīze izšķīdināta koncentrētā skābē vai karāļūdenī, brīvā skābe atkal jāiztvaicē, jo pārāk skābos šķīdumos parastās analītiskās reakcijas neizdodas; tādēļ, analīzi šķīdinot, vajaga ņemt pēc iespējas mazus skābes daudzumus.



14. zīm.



15. zīm.

Skābus šķīdumus iztvaicējot, jāņem vērā, ka no atšķaidītiem šķīdumiem sākumā iztvaicējas gandrīz tīrs ūdens. Skābe lielākā daudzumā sāk iztvaicēties tikai tad, kad tās koncentrācija pieaugusi līdz noteiktai robežai: HCl līdz 20% (188), HNO_3 līdz 68% (169). H_2SO_4 sāk iztvaicēties, kad viss ūdens jau aizgājis un šķidrums sāk kūpēt. HCl un HNO_3 skābes parasti iztvaicē lēzenās porcelāna bļodiņās vai kristalizācijas traukos uz ūdens vannas vai uz liesmas virs asbesta sietiņa. Karsējot uz liesmas, jāraugās, lai šķidrums nesāk virt un neizšlakstās. Iztvaicēšanu turpina līdz

sausam atlikumam. H_2SO_4 iztvaicēšanu izdara mazā porcelāna bļodiņā uz sietiņa ar liesmu, līdz kamēr vairs nekūp. Sauso atlikumu nedrīkst stipri karsēt: no sulfātu un nitrātu sadalīšanās var rasties oksīdi, kas pēc tam grūti izšķīdināmi.

Sauso atlikumu pēc skābes iztvaicēšanas izšķīdina ūdenī, pieliekot, ja vajadzīgs, dažus pilienus skābes.

Ja jāiztvaicē lieli šķidrums daudzumi, kas velkas ļoti ilgi, tad pa tvaicēšanas laiku analizē iekļūst putekļi no gaisa. Lai tas nenotiktu, iztvaicēšanu izdara zem iztvaicējamās piltuves (14. zīm.). Piltuves vietā var lietot arī slēgtu konisku kolbu, kam caur aizbāzni izlaista līka, galā sašaurināta caurule (15. zīm.). Šādu kolbu var diezgan stipri karsēt; tvaiks mierīgi plūst pa caurulīti, bet šķidrums nevarās. Stipras skābes tomēr saēd kā korķa, tā gumijas aizbāzni. Nav grūti pagatavot kolbu ar pieslēptu stikla aizbāzni, kas nobeidzas ar liku sašaurinātu cauruli. Kolbu piepilda ar iztvaicējamo šķidrumu ne vairāk kā $\frac{1}{4}$; ja šķidrums daudz, to pielej atkal, kad pirmā porcija jau iztvaicēta. Beigās, kad šķidrums vairs tikai apklāj kolbas dibenu, atlikumu pārlej mazā bļodiņā un iztvaicēšanu nobeidz vaļējā traukā.

109. §. Izkūpināšana ar konc. H_2SO_4 . Sadalot fluorīdus, cianīdus, tartrātus, oksalātus un vispāri organiskas vielas ar konc. H_2SO_4 , iesācēji ņem pārāk daudz H_2SO_4 . Pietiek, ja sausu analizējamo vielu tikai saslapina ar konc. H_2SO_4 . Izkūpināšanu izdara mazā porcelāna bļodiņā vai tīgelī uz asbesta sietiņa lēnā gaitā. Kad vairs nekūp, tad ar degļu liesmu aizdzen sērskābi, kas kondensējusies uz trauka malām. Ja izkūpināmi fluorīdi, tad jālieto platīna vai svina trauks, jo porcelānu HF saēd.

Vielas, kas traucē slapjās analīzes normālo gaitu.

110. §. Fluora savienojumi. No fluora savienojumiem skābā šķīdumā rodas HF, kas saēd stiklu. Stikla sastāvdaļas Na, K, Ca un SiO_2 u. c. piejaucas analīzei. Tādēļ fluora savienojumi jāsadala jau pirms slapjās analīzes sākuma, karsējot ar konc. H_2SO_4 skābi: atdalās HF. Ja sadalīšanu izdara porcelāna vai svina tīgelī, tad jāņem vērā, ka arī no šiem traukiem izšķīdīs neliels daudzums vielas un piejauksies analīzei. Ja fluorīdi paliktu neatdalīti, IV grupas kationi izkristu III grupā.

2) Fosforskābe un fosfāti. Traucē III grupā, jo baziskā vidē PO_4^{3-} nogulsnē IV grupas kationus un Mg, kas izkrīt III grupā. Atdalīšanu izdara no II grupas filtrāta ar paņēmiem, kas apcerēti III grupas gaitā.

3) Vīnskābe un tartrāti, skābeņskābe un oksalāti. Ra-
da kompleksus savienojumus ar daudziem smagajiem metāliem, bet galvenā
kārtā ar trīsvērtīgiem kationiem Al^{+++} , Cr^{+++} un Fe^{+++} ; šie kompleksi viegli
šķīst ūdenī, NH_4OH tos nesadala, $(NH_4)_2S$ sadala tikai Fe kompleksus. Šo
vielu klātbūtē Al un Cr nenogulsnējas III grupā. Bez tam Ca, Sr un Ba
tartrātu un oksalātu klātbūtē izkrīt III grupā.

Tartrātus un oksalātus sadala, analīzi vai II grupas filtrātu iztvaicējot
sausu un izkarsējot līdz sarkanai kvēlei; tad tie pārvēršas par karbonātiem.
Sadališanu var izdarīt arī, karsējot analīzi ar konc. H_2SO_4 skābi. Tad var
rasties nešķīstoši Ba, Sr un Ca sulfāti, bet tartrāti un oksalāti oksidējas
par CO_2 un pa daļai arī pārogļojas.

4) Cianīdi vienkārši un kompleksi. Daži vienkāršie cianīdi,
kā $AgCN$, grūti šķīst; daži kompleksie turpretī šķīst viegli, pie kam me-
tāls ir aniona sastāvā un nedod parastās nogulsnēšanas reakcijas. Citi
kompleksie cianīdi grūti šķīst.

Cianīdus sadala, vielu karsējot ar sērskābi. Atšķaidīta sērskābe no
dažiem vienkāršiem un kompleksiem cianīdiem izspiež HCN . Koncentrēta
sērskābe saskalda CN grupu par CO un ammonija sāli (151, 152, 155).

III. Analīze slapjā ceļā

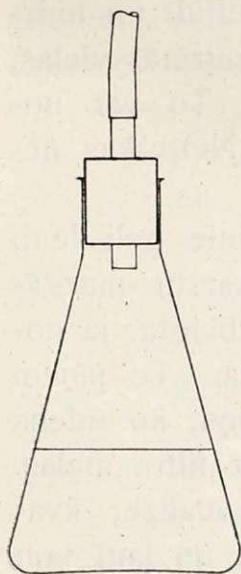
Vispārīgie aizrādījumi.

111. §. Nogulsnēšana. Pirms stājas pie kādas grupas nogulsnēšanas,
jāpārlicinās, ka šī grupa analīzē tiešām ir klāt, izņemot tos gadījumus,
kad no priekšmēģinājumiem tas jau noteikti zināms. Mazu analīzes dau-
dzumu ($0,5\text{ cm}^3$ vai tikai dažus pilienus) sajauc ar reaģentu: ja rodas
nogulsnes, atdalīšanu izdara ar visu šķīdumu, kas paredzēts apstrādāšanai;
ja nogulšņu nav, tad tūlīt stājas pie nākamās grupas meklēšanas tādā pašā
ceļā. Tā var izvairīties no lieku, nevajadzīgu reaģentu ievēšanas analīzē.

Nogulsnējot kādu grupu vai atsevišķu sastāvdaļu, reaģentu pielej pa-
mazām, 2—3 pilienus uzreiz, līdz kamēr nogulsnēšana ir pilnīga. Katrreiz
pēc reaģenta pielikšanas analīzi labi saskalo un uz liesmas uzsilda, ja no-
gulsnēšana nav izdarāma aukstumā. Nogulsnēšana ir pilnīga, ja reaģents
ar analīzes šķīdumu vairs duļķes nerada.

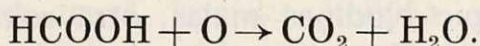
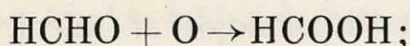
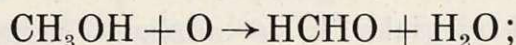
Reaģenta pārākuma pielikšana pēc dinamiskā līdzsvara principa (63)
sekmē pilnīgāku nogulsnēšanu. Bet ne katrreiz tas tā ir; dažreiz liels
reaģenta pārākums kļūst kaitīgs; tas notiek tad, kad reaģents ar nogulsnēm
veido labi šķīstošus kompleksus, piem., kad nogulsnē Pb^{++} , Hg^{++} , Bi^{++} ,
ar KJ (265, 268).

112. §. Īpatnēja ir nogulsnešana ar H_2S . Ja sevišķi apstākļi (As!) to neprasa, tad nogulsnešana izdarāma ar H_2S -ūdeni. To pieļauj karstai analīzei mazām porcijām (1—2 cm^3), līdz kamēr pēc saskalošanas jūtama stipra H_2S smaka. Ja lieto H_2S gāzi, tad analīzes piesātināšana izdarāma koniskā kolbiņā ar aizbāzni, caur kuŗu izlaista H_2S pievada caurule (16. zīm.). Sākumā paceļ aizbāzni, lai H_2S izspiež gaisu no kolbiņas, tad blīvi nostiprina aizbāzni un kolbiņu krata, līdz kamēr analīze zem spiediena piesātinās ar H_2S gāzi. Tādā pašā kārtā var pagatavot arī H_2S -ūdeni, ja laboratorijā šim nolūkam nav speciāla aparāta.



16. zīm.

113. §. Reducēšana analīzes gaitā. Ja analīzē ir klāt oksidētāji (MnO_4' , Cr_2O_7'' , ClO_3' , NO_2' u. c.), tad H_2S tos reducē, atskaldot savus H atomus. No H_2S oksidēšanās tad analīzē rodas daudz sēra, kas pa daļai ir šķīdumā kolloidā stāvoklī, pa daļai cietā veidā nogulsnēs, kopā ar sulfīdiem. Ja sēra ir daudz un sulfīdu maz, tad nogulšņu tālāka apstrādāšana ir stipri apgrūtināta. Ieteicams tādā gadījumā izdarīt reducēšanu ar metanolu (metilalkoholu, CH_3OH , pirms sulfīdu nogulsnešanas. Metanols skābā vidē iznīcina MnO_4' , Cr_2O_7'' , ClO_3' un NO_2' ionus (ar NO_2' tas gan rada esterī; sk. 168), pie kam pats oksidējas sākumā par skudrskābes aldehīdu, $HCHO$, tālāk par skudrskābi, $HCOOH$, un beidzot par CO_2 .



Metanola pārākumu pēc tam aizņem ar iztvaicēšanu.

114. §. Filtrēšana. Analitikā lieto tikai gludos filtrus. Filtra lielums jāpieskaņo nogulšņu daudzumam, ne filtrējamā šķidrums tilpumam. Filtra malai vajaga atrasties vismaz 5 mm zem piltuves malas un labi piegūlēt piltuvei, lai starp filtru un piltuvi nesūktos gaiss. Ja filtrs labi piegūl piltuvei, tad piltuves kātiņš pa filtrēšanas laiku vienmēr ir pilns ar šķidrumu, un šis šķidrums ar savu svaru sūc un veicina filtrēšanos. Tādēļ ir izdevīgi lietot piltuves ar gaŗu kātiņu. Bet ja filtrs labi nepiegūl piltuvei un laiž gaŗam gaisu, tad gaŗais kātiņš nepalīdz. Karsti šķidrums filtrējas ātrāk nekā auksti. Šķidrums ar nogulsnēm lej uz filtra gar stikla irbuli tādā daudzumā, lai filtrs nekad nebūtu gluži pilns. Pavisam aplam ir liet piltuvē tik daudz vielas, ka tā apsedz filtra malu.

115. §. Nogulšņu izmazgāšana uz filtra. Kad filtrēšana pabeigta un viss filtrāts jau notecējis, nogulsnēm uz filtra uzšļāc siltu destillētu ūdeni

no mazgājamās kolbas, laižot strūklu tā, lai nogulsnes atlobītos no filtra malām un ieskalotos filtra dibenā. Kad pirmā ūdens porcija notecējusi, uzlej otru u. t. t. Pirmo ūdens uzlējumu, kas pa pusei sastāv no analīzes filtrāta, pievieno analīzei, pārējos laiž baterijas glāzē un met projām. Izmazgājot nogulsnes uz filtra, jāņem vērā, ka sevišķi daži sulfīdi un hidroksīdi un arī dažas citas vielas, kad no tām izskalojas visas ionizētās vielas, tiecas pāriet kolloidā stāvoklī un sāk iet cauri filtram. To var novērst, pieliekot mazgājamam ūdenim kādu sāli, vislabāk NH_4NO_3 , kas ne-traucē analīzes turpmāko gaitu (89).

Kristalliskas nogulsnes filtrējas un mazgājas ātri, gļotainie geli lēni, dažreiz stundām ilgi. Izmazgāšanu var paātrināt, lietojot karstu mazgājamo ūdeni un piltuvi ar gaļu kātu (114). Izmazgāšana ir pabeigta, ja notekošā ūdenī analītiski vairs nav atrodama izmazgājamā viela. Te jāņem vērā, ka izmazgājamā viela mēdz iesūkties filtra augšējā maliņā, ko ūdens parasti neapklāj: to var izmazgāt, pilinot ūdeni no pipetes uz filtra malas. Tāda pilnīga nogulšņu izmazgāšana vajadzīga kvantitatīvā analīzē; kvalitatīvā analīzē pietiek, ja nogulsnes 2—3 reiz aplej ar ūdeni un ļauj tam notecēt.

116. §. Nogulšņu noņemšana no filtra. Nogulsnes nevar ilgāku laiku atstāt uz filtra: tās sažūst un maina savas īpašības; sulfīdi dažreiz oksidējas. Tālākai pārstrādāšanai tās parasti pārvieto bļodiņā. Nogulšņu noņemšanu no filtra var izdarīt dažādi: nobraucīt ar lāpstiņu, noskalot ar ūdens strūklu, novilkēt ar bļodiņas dibenu. Ja nogulšņu nav pārāk daudz, tad tās visas apstrādājamās tālāk: tad vieglāka ir to analīzes sastāvdaļu atrašana, kas analīzē ir klāt mazā daudzumā. Noskalojot ar ūdeni, atvērtu filtru izklāj uz plaukstas, ko tur slīpi pie bļodiņas malas, otrā rokā saņem mazgājamo kolbu un ar spēcīgu strūklu mēģina atlobīt nogulsnes no filtra un ieskalot bļodiņā. Kopā ar nogulsnēm bļodiņā satek arī daudz ūdens, kas atšķaida šķīdināšanai pielejamo skābi, kādēļ skābes jāņem vairāk, nekā būtu bijis vajadzīgs, ja šā ūdens nebūtu. No liekā ūdens var izsargāties, ja nogulsnes novelk no filtra ar bļodiņas dibenu. Atvērtu filtru ar nogulsnēm uz apakšu ieliek sausā lēzenā bļodiņā un viegli piespiež pie dibena, lai nogulsnes pielīp, tad lēni atdala filtru no nogulsnēm, sākot no vienas malas. Ja kādā vietā nogulsnes vēl nav pilnīgi atdalījušās no filtra, tad to vēlreiz piespiež bļodiņas dibenam citā vietā, kur nogulšņu vēl nav. Ja nogulšņu ir maz un filtrs liels, tad tās ievelkas filtra porās un nav ne noskalojamas, ne novelkamas; tādā gadījumā nogulsnes šķīdināmas uz filtra vai kopā ar to ievietojamas skābē (117).

117. §. Nogulšņu šķīdināšana. Bļodiņā nogulsnes aplej ar vajadzīgo šķīdinātāja daudzumu un izšķīdina pēc priekšraksta. Iesācēji dara kļūdu, ņemot pārāk daudz šķīdinātāja. Parastās atšķaidītās skābes ir 2-normālas;

apmaiņas reakcijā 10 cm^3 no tām teorētiski var izšķīdināt $0,02$ gram-ekvivalentus. Ja šķīdina sulfidus atšķ. HNO_3 , tad oksidēšanas reakcijā 10 cm^3 spēj izšķīdināt $0,03$ gramekvivalentus resp. $1,4 \text{ g CuS}$, $3,5 \text{ g PbS}$, $2,5 \text{ g Bi}_2\text{S}_3$ un $2,1 \text{ g CdS}$. Tik lielus vielu daudzumus kvalitatīvā analizē parasti neapstrādā, un 5 cm^3 atšķ. skābes ir pietiekošs daudzums. Šķīdinot sulfidus HNO_3 vai karaļūdenī, jāņem vērā, ka tad paliek pāri brīvs sērs, kas no ieslēgtiem piemaisījumiem ir pelēkā krāsā. Tīra atšķ. HNO_3 sākumā nedarbojas kā oksidētājs (autokatalīze, 173); bet reakcija sākas tūlīt, ja skābē ievada drusku NaNO_2 .

Nogulsnes, kas viegli šķīst, var šķīdināt arī piltuvē uz filtra. Mazu šķīdinātāja daudzumu sasilda un ar pipeti pilina uz filtra malām; notekošo filtrātu uztver stobriņā, atkal uzsilda un atkal pilina uz filtra malām, līdz kamēr nogulsnes pilnīgi izšķīdušas. Uz filtra nogulsnes šķīdināmas arī tad, ja to ir tik maz, ka nav iespējams tās no filtra noņemt. Bet ja nogulsnes šķīst tikai koncentrētā skābē vai karaļūdenī, kas saēd filtru, un to ir tik maz, ka no filtra nevar noņemt, tad izplēš to filtra daļu, uz kuņas atrodas nogulsnes, un tās šķīdina kolbiņā vai bļodiņā kopā ar filtru. Pēc izšķīdināšanas atšķaida ar ūdeni un nofiltrē filtra plūksnas.

118. §. Vienas skābes apmaiņa pret otru. Analīzes gaitā dažreiz rodas vajadzība atsvabināties no kādas gaistošas skābes klātbūtes; tā fosforskābes atdalīšanas gaitā ar bismuta oksinitrātu nepieciešams atsvabināties no Cl' iona. To panāk, analīzi vairākkārt iztvaicējot ar konc. HNO_3 . Iztvaicēšanu parasti izdara lēzenā bļodiņā. Bet ja analizē ir klāt trīsvērtīgie kationi Al''' , Cr''' un Fe''' , ar ko Cl' ions veido kompleksus, tad Cl' iona aizdīšana lēzenā traukā labi neizdodas. Daudz ātrāk var to panākt, ja iztvaicēšanu izdara mazā koniskā kolbiņā uz asbesta sietiņa, norēgulējot liesmu tā, ka kolbiņa tikko kūp. Tad HNO_3 garaiņi sabiezē un notek atpakaļ gar kolbiņas sienām, bet HCl resp. Cl_2 izgaro. Ievadot irbuli ar AgNO_3 pilienu kolbiņas kaklā, var konstatēt, kad Cl' iona aizdīšana nobeigta.

IV. Kationu analīze

119. §. Kationus iedala 5 analītiskās grupās.

I grupa: Ag' , Pb'' , Hg' (vienvērtīgs). Šo triju kationu chlorīdi nešķīst ūdenī un atšķaidītās skābēs. Tikai PbCl_2 mazā mērā šķīst aukstā ūdenī (ap 1%) un mazliet vairāk karstā ūdenī (ap 5%). Tādēļ Pb'' ions pa daļai pāriet arī II grupā.

II grupa: Hg'' (divvērtīgs!), **Pb''** (atliekas no I grupas), **Bi''' , Cu'' , Cd'' , Sn'' , Sn''' , Sb''' , Sb'''' , As''' , As'''' (AsO_4)**. Skābos šķīdumos šos kationus nogulsnē sērūdeņradis kā sulfidus.

III grupa: Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} . Baziskos šķīdumos šos kationus nogulsnē ammonija sulfids, pirmos divus kā hidroksidus, jo to sulfidi ūdenī hidroģizējas, pārējos kā sulfidus.

IV grupa: Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} . Baziskos šķīdumos chlorammonija klātbūtē šos kationus nogulsnē ogļskābais ammonijs kā karbonātus.

V grupa: Mg^{++} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Iepriekšējo grupu reaģenti šos kationus nenogulsnē.

I grupa.

120. §. Grupas reaģents: chlorūdeņraža jeb sālskābe (Cl^- ions) I grupu nogulsnē skābā vidē. Ja analīze nav skāba, to paskābina ar dažiem pilieniem atšķ. HNO_3 skābes. Aukstai analīzei pa pilienam pieliek atšķaidītu HCl skābi. Ja rodas nogulsnes, tad HCl pielikšanu turpina, analīzi labi saskalo un ļauj nogulsnēm nostāties dibenā. Dzidrajā šķīdumā virs nogulsnēm ielaiž vēl dažus pilienus HCl . Ja nogulsnes vairs nerodas, analīzi labi saskalo un aukstu filtrē. Nogulsnes uz filtra 3 reiz aplej ar aukstu ūdeni un izmazgā. Pirmo mazgājamo ūdeni pievieno filtrātam. Filtrātu pārbauda, vai I grupa ir pilnīgi nogulsnēta, pieliekot tam vēl dažus pilienus HCl skābes, tad stobriņu noslēdz ar aizbāzni, apzīmē ar uzrakstu „I grupas filtrāts“ un uzglabā.

Nogulsnes apstrādā pēc tabulas I.

Traucējumi un sarežģījumi I grupā.

1. Ja analīzē ir daudz Bi vai Sb, tad no atšķaidītas HCl skābes, kas satur daudz ūdens, izceļas hidrolīze: izkrit baltas nogulsnes BiOCl un SbOCl . Tādas pašas nogulsnes vēl lielākā daudzumā rodas, ja analīzei pielej ūdeni. Konc. HCl skābē nogulsnes izšķīst.

2. Ja analīzei ir stipri **sārmaina** reakcija, tad no paskābināšanas var izkrit:

a) Baltas nogulsnes $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ no aluminātiem, cinkātiem, plumbītiem, stannītiem; HNO_3 vai HCl pārākumā nogulsnes atkal izšķīst.

Baltas nogulsnes $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, HSbO_3 un As_2O_3 no stannātiem, antimonītiem un antimonātiem un arsenītiem. Nogulsnes neizšķīst HNO_3 pārākumā, bet izšķīst HCl skābē. Šķīdumu pievieno I grupas filtrātam.

Baltas nogulsnes $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ no ūdenī šķīstošiem alkaliju silikātiem. **S** no polisulfīdiem, tad atdalās arī H_2S ; no tiosulfātiem, tad atdalās arī SO_2 . Nogulsnes skābēs nešķīst. Tās atstāj neievērotas.

I tabula.

Baltās nogulsnes AgCl , PbCl_2 un HgCl ieskalo stobriņā, vāra ūdenī dažas minūtes: PbCl_2 izšķīst; AgCl un HgCl nešķīst. Karstu filtrē. Nogulsnes izmazgā ar karstu ūdeni.

Filtrāts	Nogulsnes	
<p>PbCl_2 šķīdumā. To sadala atsevišķās daļās un izdara pārliecināšanās reakcijas:</p> <p>1. K_2CrO_4 dod dzeltenu PbCrO_4.</p> <p>2. H_2SO_4 dod baltu PbSO_4.</p> <p>3. KJ dod dzeltenu PbJ_2.</p> <p>Citas reakcijas sk. pie Pb (265).</p>	<p>HgCl, AgCl ieskalo ar Br_2-ūdeni kolbiņā, pieliek Br_2-ūdeni pārākumā (dzeltena nokrāsa), vāra līdz kamēr Br_2 pārākums izgaist un karstu filtrē.</p>	
	Filtrāts	Nogulsnes
	<p>HgBr_2 šķīdumā; ar to izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <p>1. SnCl_2 dod baltas nogulsnes HgCl, kas no SnCl_2 pārākuma kļūst melnas.</p> <p>2. Notīrīta Al stiepile šķīdumā pārklājas ar Hg un pēc tam gaisā ar $\text{Al}(\text{OH})_3$.</p> <p>Citas reakcijas sk. pie Hg (269).</p>	<p>AgCl mazgā uz filtra ar karstu ūdeni, tad aplej vairāk reiz ar vienu un to pašu porciju NH_4OH, ko uztver stobriņā. Šķīdumu, kas satur $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, sadala vairākās daļās un izdara pārliecināšanās reakcijas:</p> <p>1. Paskābinot ar HNO_3, dabū baltas nogulsnes AgCl.</p> <p>2. KJ dod dzeltenu AgJ.</p> <p>3. H_2S dod melnu Ag₂S.</p> <p>Citas reakcijas sk. pie Ag (279).</p>
<p>Otrs AgCl un HgCl atdalīšanas paņēmiens.</p> <p>Nogulsnes pēc PbCl_2 atdalīšanas aplej ar siltu atšķ. NH_4OH, un ilgi skalo. Ja klāt ir HgCl, nogulsnes kļūst melnas: rodas $\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$, bet AgCl izšķīst kā $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Filtrē.</p>		
Filtrāts	Nogulsnes	
<p>Satur $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; to apstrādā tāpat kā pirmajā atdalīšanas paņēmienu.</p>	<p>HgNH₂Cl + Hg izšķīdina karā ūdenī, šķīdumu iztvai-cē gandrīz sausu un atšķaida ar ūdeni. Ar šķīdumu, kas satur HgCl_2, izdara pārliecināšanās reakcijas kā pirmajā atdalīšanas paņēmienu.</p>	

Piezīme. Ja analizē ir daudz Hg' un maz Ag' , tad ir ieteicams pirmais atdalīšanas paņēmiens; ja maz Hg' un daudz Ag' , tad otrais atdalīšanas paņēmiens.

b) **As-**, **Sb-** un **Sn-** sulfidi dzeltenā vai iesarkanā krāsā no sulfosālīm; tad atdalās arī H_2S . Nogulsnes izšķīdina ammonija polisulfidā un izmeklē pēc tabulas **II B**.

c) No ammonjakāla šķīduma, ja to paskābina, var izkrist baltas nogulsnes **AgCl**, **AgBr**, **AgCN**, kas neizšķīst skābēs, bet izšķīst ammonjakā. Nogulsnes samaisa ar Na_2CO_3 un reducē uz ogles: balts, spožs metalla grauds norāda uz **Ag**. To izšķīdina HNO_3 skābē un izmeklē slapjā ceļā.

II grupa.

121. §. Grupas reaģents sērūdeņradis H_2S (S'' ions) skābos šķīdumos nogulsnē šās grupas kationus kā krāsainus sulfidus.

Priekšmēģinājums uz II grupu. Mazai daļai no I grupas filtrāta (vai arī ar HCl paskābinātas pirmanalizes, ja I grupas nav klāt) pie apm. 70° pielej dažus cm^3 H_2S ūdens, stobriņu aizbāž un liek stāvēt. Ja 10—15 minūtēs nerodas krāsainas nogulsnes, tad var domāt, ka II grupas nav klāt (bet As? sk. turpmāk). Tad pārējo filtrāta daļu tūlī izmeklē uz III grupu.

Bet ja rodas krāsainas nogulsnes vai mainās analīzes nokrāsa, tad visu filtrātu sagatavo II grupas atdalīšanai.

Skābes daudzumam analīzē vajaga būt piemērotām: ja skābes koncentrācija ir mazāka par 0,4 n brīvas HCl, tad nevietā var izkrist Zn; bet ja tā ir lielāka par 2 n, tad nepilnīgi izkrīt Cd, Sn un Pb. Turpretī As izkrīt pilnīgi tikai no stipri skābiem šķīdumiem (sk. turpmāk). Nogulsnešanu izdara $60-70^\circ$ temperatūrā ar H_2S ūdeni vai H_2S gāzi. Ja neitrālai pirmanalīzei pieliek $\frac{1}{4}$ tilpuma atšķ. HCl (tā ir 2 n), tad skābes koncentrācija ir pietiekoša nogulsnešanai ar H_2S gāzi; bet ja lieto H_2S ūdeni, tad HCl daudzums jāpalielina attiecīgi tilpuma pieaugumam. Jāņem vērā arī tas skābes daudzums, kas analīzei ir pielīti, nogulsnešot I grupu. H_2S ūdeni pielej karstai analīzei mazām porcijām, to stipri saskalojot un sildot, līdz kamēr sulfīdu nogulsnešana ir pilnīga un šķīdums virs nogulsnēm no H_2S pielikšanas vairs nesaduļojas. H_2S gāzi ievada karstā analīzē ar sevišķu caurulīti, kam galā ir šļūtene (112). Pēc izdarītas nogulsnešanas analīzei liek 15—20 minūtes stāvēt un tad filtrē.

Ja analīzē ir klāt As (tas jāizzina ar priekšmēģinājumiem), tad tai pielej līdzīgu tilpumu konc. HCl skābes, uzsilda līdz apm. 70° , piesātina ar H_2S gāzi, aiztaisa ar aizbāzni un liek 3 stundas stāvēt. Pēc tam analīzi pamazām atšķaida ar četrkārtīgu tilpumu H_2S ūdens, vēlreiz piesātina ar H_2S gāzi un pēc 15—20 minūtēm filtrē.

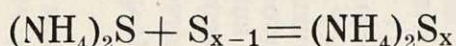
Nogulsnes uz filtra izmazgā ar siltu ūdeni, kas satur H_2S un apm. 1% NH_4NO_3 . Pirmo mazgājamo ūdeni pievieno filtrātam. Filtrātu uzglabā slēgtā traukā ar attiecīgu uzrakstu III grupas analīzei. Nogulsnes apstrādā ar ammonija polisulfīdu (tabulas II A un II B), vai KOH sārmu (tabula II C).

Nogulsnes: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS , SnS , SnS_2 ,
 melns melns tumšbrūns melns dzeltenas tumšbrūnas dzeltenas
 Sb_2S_3 un Sb_2S_5 , As_2S_3 , un As_2S_5 .
 oranžsarkanas gaišdzeltenas

Baltas nogulsnes var būt: **S** no H_2S , ja ir klāt oksidētāji (Fe^{III} , CrO_4^{II} , MnO_4^I u. c.) un **ZnS** (no III gr.), kas izkrīt **nevietā**, ja šķīdums nav diezgan skābs.

Pirmie 5 sulfidi (HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS un CdS) ir ar bazisku raksturu; tie nešķīst ammonija polisulfidā un kalija hidroksidā un sastāda apakšgrupu **II A**. Pēdējie 6 (SnS , SnS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 un As_2S_5) ir ar skābu raksturu (293); tie izšķīst ammonija polisulfidā un kalija hidroksidā un sastāda apakšgrupu **II B**.

Ammonija polisulfidu taisa no ammonija sulfida, izšķīdinot tanī smalki saberztu sēru:



Tas darbojas kā oksidētājs: izšķīdinātais sērs pievienojas SnS , Sb_2S_3 un As_2S_3 un oksidē tos par SnS_2 , Sb_2S_5 un As_2S_5 .

Apakšgrupas II A atdališana no apakšgrupas II B ar ammonija polisulfidu.

Ar H_2S dabūtās nogulsnes izmazgā, ievieto stobriņā, aplej ar siltu (bet ne karstu!) ammonija polisulfidu un ilgi skalo. Apakšgrupa **II B** izšķīst (**SnS** šķīst ļoti lēni!). Filtrē.

Nogulsnes izmazgā un izmeklē pēc tabulas **II A**.

Filtrātu izmeklē pēc tabulas **II B**.

Otrs atdališanas paņēmiens ar KOH sārma.

122. §. II grupas sulfidus izmazgā ar ūdeni, kas satur H_2S un $NaCl$ (ap 1%), ievieto porcelāna bļodiņā un aplej ar apm. 10—15 cm^3 2n KOH sārma. Bļodiņas saturu pastāvīgi maisa ar stikla irbuli un silda uz krāsnīgas, bet ne līdz viršanai. Šķīdumā pariet arsena, antimona un alvas sulfidi kā sulfosālis un oksosulfosālis; mazā mērā var izšķīst arī HgS kā $K_2[HgS_4]$. Šķīdumu nolej caur filtru, un ja ir vajadzīgs, šķīdināšanu izdara vēlreiz ar jaunu porciju KOH. Neizšķīdušos sulfidus, kas var būt HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS un mazā mērā arī SnS , uz filtra izmazgā ar ūdeni, kas satur ap 1% NH_4NO_3 , un tālāk apstrādā pēc tabulas **II A**. Šķīdumam KOH sārmā pieliek NH_4Cl un labi saskalo; ja izkrīt melnas nogulsnes HgS , tad tās pievieno neizšķīdušajiem sulfidiem. Filtrātu apstrādā pēc tabulas **II C**.

Tabula II A.

Sulfidus: **HgS**, **PbS**, **Bi₂S₃**, **CuS** un **CdS** pēc skalošanas ar $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ izmazgā ar ūdeni, kas satur ap 1% NH_4NO_3 , un porcelāna bļodiņā vāra atšķ. HNO_3 skābē. Visi sulfidi, izņemot HgS, izšķīst; paliek pāri arī sērs kā netīri pelēka masa. Filtrē.

<p style="text-align: center;">Nogulsnes. HgS un sērs.</p> <p>Izšķīdina 2—3 cm³ karaļūdens (sērs nešķīst), iztvaicē gandrīz sausu, atšķaida ar ūdeni un atfiltrē no sēra. Ar šķīdumu izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <p>1. SnCl_2 dod sākumā baltas nog., kas no pārākuma kļūst tumšas.</p> <p>2. Notīrīta alumīnija stiepuļē šķīdumā pārklājas ar Hg, pēc tam gaisā ar $\text{Al}(\text{OH})_3$.</p> <p>3. NH_4OH dod baltas nogulsnes. Citas reakcijas sk. pie</p> <p style="text-align: center;">Hg (269).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts.</p> <p>Šķīdumā atrodas $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ un $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Lai atdalītu Pb^{2+}, kuŗa parasti ir ļoti maz (atliekas no I grupas), šķīdumam pielej atšķ. H_2SO_4 skābi*), labi saskalo un karsē lēzenā traukā, kamēr izgaist visa HNO_3 skābe un sāk parādīties balti H_2SO_4 garaiņi; tad atšķaida ar dažiem cm³ ūdens un filtrē.</p>		
<p style="text-align: center;">Nogulsnes. Balts PbSO₄.</p> <p>Izmazgā un izšķīdina etiķskābā ammonijā. Šķīdumam pieliek $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, rodas dzeltenas nogulsnes. Otrai porcijai pieliek H_2S, rodas melnas nogulsnes vai brūna nokrāsa.</p> <p style="text-align: center;">Citas reakcijas sk. pie Pb (265).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts.</p> <p>Šķīdumā atrodas $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 un CdSO_4. Pielej NH_4OH pārākumā. Izkrīt balts, pārslains Bi(OH)SO₄; varš un kadmijs paliek šķīdumā kā kompleksi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ un $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Filtrē.</p>		
<p style="text-align: center;">Nogulsnes. Bi(OH)SO₄.</p> <p>Izmazgā un šķīdina atšķ. HCl skābē. Šķīdumu sadala vairākās daļās.</p> <p>1. Dažus pilienus šķīduma pielej pie svaigi pagatavota Na_2SnO_2, tūlīt rodas melnas nogulsnes Bi.</p> <p>2. Stipri atšķaida ar ūdeni: notiek hidrolīze un izkrīt balts BiOCl.</p> <p>3. Šķīdumam pielej Na_2HPO_4: rodas baltas nogulsnes BiPO₄. Reakcijas sk. pie Bi. (271).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts.</p> <p>Ja šķīdums nav zilā krāsā, tad Cu nav klāt un tad Cd meklē, pieliekot H_2S ūdeni. Ja šķīdums ir zilā krāsā, tad to daļa divās daļās.</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>Vienu daļu paskābina ar atšķ. HCl skābi un pielej $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: sarkanbrūnas nogulsnes $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ norāda uz Cu. Citas reakcijas sk. pie Cu (275).</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>Otrai daļai pa pilienam pieliek KCN, līdz kamēr zilā krāsa pazūd. Varš reducējas par vienvērtīgu un kā komplekss $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ paliek šķīdumā. Šo kompleksu nesadala arī H_2S. Kadmijs ar KCN rada kompleksu $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, ko H_2S sadala. Pieliek H_2S ūdeni. Izkrīt gaišdzeltens CdS. To izšķīdina dažos pilienos konc. HCl skābes, atšķaida ar ūdeni un ar šķīdumu izdara pārliecināšanās reakcijas. Sk. pie Cd (277).</p> </td> </tr> </table>	<p>Vienu daļu paskābina ar atšķ. HCl skābi un pielej $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: sarkanbrūnas nogulsnes $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ norāda uz Cu. Citas reakcijas sk. pie Cu (275).</p>	<p>Otrai daļai pa pilienam pieliek KCN, līdz kamēr zilā krāsa pazūd. Varš reducējas par vienvērtīgu un kā komplekss $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ paliek šķīdumā. Šo kompleksu nesadala arī H_2S. Kadmijs ar KCN rada kompleksu $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, ko H_2S sadala. Pieliek H_2S ūdeni. Izkrīt gaišdzeltens CdS. To izšķīdina dažos pilienos konc. HCl skābes, atšķaida ar ūdeni un ar šķīdumu izdara pārliecināšanās reakcijas. Sk. pie Cd (277).</p>
<p>Vienu daļu paskābina ar atšķ. HCl skābi un pielej $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: sarkanbrūnas nogulsnes $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ norāda uz Cu. Citas reakcijas sk. pie Cu (275).</p>	<p>Otrai daļai pa pilienam pieliek KCN, līdz kamēr zilā krāsa pazūd. Varš reducējas par vienvērtīgu un kā komplekss $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ paliek šķīdumā. Šo kompleksu nesadala arī H_2S. Kadmijs ar KCN rada kompleksu $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, ko H_2S sadala. Pieliek H_2S ūdeni. Izkrīt gaišdzeltens CdS. To izšķīdina dažos pilienos konc. HCl skābes, atšķaida ar ūdeni un ar šķīdumu izdara pārliecināšanās reakcijas. Sk. pie Cd (277).</p>		

*) Te ir ieteicams šāds Pb atdalīšanas variants: nitrātu šķīdumu uzvāra, lai aizdzītu H_2S , un pamazām neitralizē ar KOH sārmu; pēc tam pielej 3—5 cm³ divnormāla KOH pārākuma (uz apm. 30 cm³ šķīduma) un uzvāra. Pb pāriet šķīdumā kā plumbīts, bet Bi, Cu un Cd paliek nogulsnēs kā oksīdi vai hidroksīdi. Pēc atdzišanas filtrē. Filtrātu paskābina ar etiķskābi un ar K_2CrO_4 , meklē Pb. — Nogulsnes izmazgā un uz filtra izšķīdina siltā atšķ. HNO_3 skābē. Šo nitrātu šķīdumu tālāk apstrādā tāpat kā sulfātu šķīdumu tabulā pēc PbSO_4 atdalīšanas.

Tabula II B.

Arsena, antimona un alvas sulfidu šķīdumam daudzsērainsā ammonijā, kurā atrodas sulfosālis $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ un $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$, pielej atšķ. HCl skābi līdz skābai reakcijai. Ja šķīdums kļūst balts kā piens (pelēks, ja analizē ir Cu), tad As, Sb un Sn nav klāt; pretējā gadījumā izkrīt krāsainas nogulsnes As_2S_5 , Sb_2S_5 un SnS_2 . Labi saskalo, silda un filtrē. Filtrāts nav vajadzīgs! Nogulsnes izmazgā un vāra ar puskoncentrētu (1:1) HCl skābi, kamēr vairs neatdalās H_2S (pārliecināties ar svina acetāta pārīti!). Filtrē.

Nogulsnes.	Filtrāts.	
<p>As_2S_5 un sērs. Porcelāna bļodiņā nogulsnes oksidē ar konc. HNO_3 skābi, kamēr vairs neatdalās brūni garaiņi, tad iztvaicē gandrīz sausu, neitralizē ar NH_4OH un izdara pārlicināšanās reakcijas.</p>	<p>Šķīdumā atrodas SbCl_3 un SnCl_4. Iztvaicē lielo skābi un 1 pilienu šķīduma uzliek uz alvas papīriša: tumšs plankums (metallisks Sb) norāda uz Sb. Stipri sakoncentrētu šķīdumu vāra ar dzelzs putekļiem 10—15 min. Dzelzs izspiež antimonu no šķīduma (melns nogulsnes) un reducē SnCl_4 par SnCl_2. Atšķaida ar ūdeni un filtrē.</p>	
<p>1. $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ dod ar analīzi baltas nogulsnes</p>	<p>Nogulsnes: Sb (+ grafiits no dzelzs).</p>	
$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$;	Izšķīdina dažos pilienos karaļūdens un pārlicinās;	
<p>2. AgNO_3 neitrālā šķīdumā dod sarkanbrūnas nogulsnes</p>	<p>1. Atšķaidot ar ūdeni rodas baltas nogulsnes</p>	
Ag_3AsO_4 ;	SbOCl ;	
<p>3. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ dod ar analīzi pie apm. 60° dzeltenas nogulsnes</p>	<p>2. H_2S dod oranžsarkanas nogulsnes Sb₂S₃;</p>	
$(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.	<p>3. Uz alvas papīra piliens šķīduma rada melnu plankumu Sb.</p>	
Reakcijas sk. pie	Reakcijas sk. pie	
As (294).	Sb (288).	
	<p>Filtrātam SnCl_2 pielej HgCl_2: rodas baltas nogulsnes, kas kļūst tumšas, ja Sn ir daudz;</p> <p>$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NH}_4\text{CNS}$</p> <p>skābā vidē dod ar 1 pilienu SnCl_2 sarkanu krāsojumu.</p>	
	<p>Reakcijas sk. pie Sn (283).</p>	

Otrs atdalīšanas paņēmiens,

kad ir klāt daudz As.

Visus trīs sulfidus As_2S_5 , Sb_2S_5 , un SnS_2 ilgi skalo ar siltu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ šķīdumu*). As_2S_5 pāriet šķīdumā kā $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ un $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3\text{S}$; Sb_2S_5 , SnS_2 un sērs nešķīst. Filtrē.

Filtrātu paskābina ar atšķ. HCl skābi: izkrīt dzeltens As_2S_5 . To oksidē ar konc. HNO_3 skābi un ar šķīdumu izdara pārlicināšanās reakcijas kā augstāk aizrādīts.

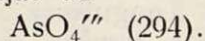
Nogulsnes **Sb₂S₅**, **SnS₂** un sērs. Izšķīdina puskoncentrētā HCl skābē; atdalās H_2S un paliek pāri sērs. Šķīdumu iztvaicē līdz mazam tilpumam, reducē ar dzelzs putekļiem un tālāk apstrādā kā augstāk aizrādīts.

*) Ammonija karbonāta vietā vēl labāk var lietot maisījumu: 1 tilp. 2 n NH_4OH , 2 tilpumi 2 n NH_4Cl un 1 tilpums ūdens.

Tabula II C.

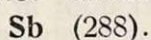
Arsena, antimona un alvas sulfidu šķīdumam KOH sārma mazām porcijām pielej etiķskābi līdz skābai reakcijai: izkrīt izšķīdušie sulfidī: As_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS_2 un SnS . Tos izmazgā ar ūdeni, kam pielikts NH_4Cl . Pēc tam sulfidus 5 min. stipri skalo ar maisījumu, kas satur 1 tilp. 2n NH_4OH , 2 tilp. 2n NH_4Cl un 1 tilp. ūdens. Izšķīst tikai arsena sulfidi. Filtrē.

Filtrātu paskābina ar etiķskābi: ja As ir klāt, izkrīt gaišdzeltens As_2S_5 , resp. As_2S_3 . Nogulsnes rūpīgi izmazgā ar ūdeni, kas satur ap 1% NH_4NO_3 , un izšķīdina mazā daudzumā KOH un, pieļiekot mazām porcijām H_2O_2 , oksidē par arsenātu un sulfātu. H_2O_2 pārākumu sadala ar vārīšanu. Šķīdumu neitralizē ar HNO_3 un izdara pārlicināšanās reakcijas uz

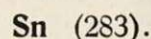


Nogulsnes Sb- un Sn- sulfidus izmazgā ar ūdeni un izšķīdina pēc iespējas mazā tilpumā karsta KOH sārma un ar H_2O_2 oksidē, līdz kamēr sulfidi pilnīgi pārvēršas par sulfātiem (mazu daļu paskābina ar etiķskābi: ja nerodas nogulsnes, oksidēšanās ir pilnīga). H_2O_2 pārākumu sadala ar vārīšanu. Šķīdumu paskābina ar HCl . Svarīgi ir, lai šķīduma tilpums būtu mazs.

Pilienu šķīduma uzliek uz spoža Pt vai Cu skārda un ieliek pilienā graudiņu Zn: **Sb** metalls kā melns plankums nogulsnes uz skārda. Ja šķīdumā būtu tikai Sn, tad plankums būtu pelēks un tas rastos daudz lēnāk.



Šķīdumu vāra ar Fe pulveri. Sb izkrīt kā melns metalla pulveris, bet Sn^{4+} reducējas par Sn^{2+} . Filtrē. Filtrātā pielej dažus pilienus HgCl_2 : baltas nogulsnes **HgCl**, kas kļūst tumšas, ja Sn^{2+} ir daudz, norāda uz



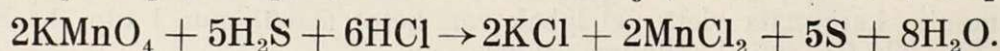
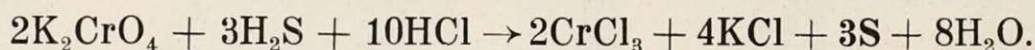
Traucējumi un sarežģījumi II grupā.

123. §. 1. Ja analizē ir klāt daudz acetātu vai citas kādas vidējas vai vājas skābes sāls, tad, paskābinot ar HCl skābi, notiek apmaiņas reakcija:



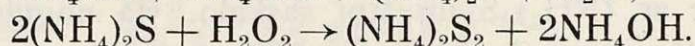
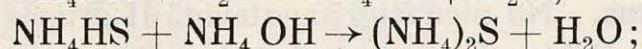
Stipras HCl skābes vietā stājas vāja vai vidēja skābe un šķīdums vairs nav diezgan skābs, lai aizkavētu **ZnS** izkrišanu nevietā II grupā. Ja no priekšmēģinājumiem ir zināms, ka klāt ir acetāti, borāti, tartrāti u. c. vāju vai vidēju skābju sālis, tad pirms II grupas nogulsnešanas jāpieliek vairāk HCl skābes.

2. Ja analizē ir klāt chromāti un permanganāti, kas ar H_2S reducējas, tad nogulsnēs rodas daudz sēra, kas nepatīkami apgrūtina sulfidu nogulšņu tālāku apstrādāšanu. Reizē ar to analizē samazinās arī skābes koncentrācija.



Tādā gadījumā brīvās skābes analizē var pietrūkt; tad analīze dabū bazisku reakciju, un II grupā nevietā izkrīt arī citi III gr. kationi. Lai no tā izvairītos, ieteicams chromātus un permanganātus reducēt pirms sulfīdu nogulsnešanas, karsējot stipri paskābinātu analīzi ar metilalkoholu (113), tad to iztvaicēt gandrīz sausu un no jauna izšķīdināt ūdenī un paskābināt ar HCl skābi.

3. Vecā ammonija polisulfidā grūti šķīst SnS un Sb_2S_3 . Tas ir tādēļ, ka sērammonijs viegli oksidējas no gaisa skābekļa un saskaldās par $\text{NH}_4\text{OH} + \text{S}$. Svaigā $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ SnS un Sb_2S_3 šķīst labi. Mazā daudzumā svaigu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ var pagatavot tā: 5 kub. cm puskoncentrēta (1 : 1) ammonjaka piesātina ar H_2S , neļaujot tam sakarst, un iegūto ammonija hidrosulfīdu neitralizē ar 5 kub. cm tāda paša ammonjaka. Beidzot šķīdumam pieliek vēl 2—3 kub. cm 3% H_2O_2 , kas to pa daļai oksidē par $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.



III grupa.

124. §. Grupas reaģents ir $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (S'' ions); baziskā šķīdumā, kur S'' iona koncentrācija ir liela, tas nogulsnē III grupas kationus kā hidroksīdus un sulfīdus. Nogulsnešanu izdara NH_4Cl klātbūtē, jo citādi III grupā nevietā varētu izkrist $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Liela NH_4^+ iona koncentrācija no stipri disociētā NH_4Cl tik lielā mērā pamazina OH' iona koncentrāciju (sk. 71), ka tas nespēj nogulsnēt Mg'' ionu. Grupas reaģents ammonija sulfīds $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ satur diezgan daudz brīva NH_4OH , kas rodas no hidrolīzes. Svaigs $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ir bezkrāsas; ilgāku laiku stāvējis, tas oksidējas, pārvēršas pa daļai par $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ un kļūst dzeltens. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vietā analīzei var pielikt NH_4OH mazā pārākumā un piesātināt ar H_2S gāzi.

II grupas filtrāta sagatavošana III grupas kationu nogulsnešanai.

II grupas filtrātu, kas pēc I un II grupas kationu nogulsnešanas ir stipri atšķaidījies, ietvaicē līdz tilpumam, kāds analīzei bija sākumā. Ja rodas duļķes (S no H_2S oksidēšanās), nofiltrē. Ar mazu filtrāta daļu izmēģina uz PO_4''' un $\text{C}_2\text{O}_4''$ ionu klātbūti. Arī $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$ ions traucē III grupas gaitu, bet to parasti atrod priekšmēģinājumos.

PO_4''' iona (fosforskābes) uzmeklēšana. Mazu daļu no II grupas filtrāta, no kuŗa ar vārišanu ir izdzīts viss H_2S , paskābina ar konc. HNO_3 skābi un sajauc ar vairākkārtēju $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ šķīduma tilpumu: dzeltenas nogulsnes, kas rodas pamazām, norāda uz PO_4''' iona klātbūti. Šo reakciju traucē dažas citas vielas, ja tās atrodas analīzē. Sk. 213.

C₂O₄^{''} iona (skābeņskābes) uzmeķlēšana. Mazu daļu no II grupas filtrāta pa pilienam pieliek verdošam Na₂CO₃ šķīdumam, vāra 5—10 minūtes un filtrē. Filtrātu paskābina ar etiķskābi un pielej tam CaCl₂: baltas sīkkristalliskas nogulsnes CaC₂O₄ norāda uz C₂O₄^{''} ionu. Tādu pašu reakciju dod arī F' ions, ja tas jau pašā analīzes sākumā nav atdalīts. Reakcijas sk. 147.

Ja nav klāt vielu, kas traucē III grupas gaitu, tad skābo filtrātu neitralizē (apmēram!) ar NH₄OH. No tam šķīdumā rodas amonija sāļi; liet vēl klāt NH₄Cl tādā gadījumā nav vajadzīgs. Bet ja I un II grupas kationu nav klāt un pirmanalīzi izmēģina tieši uz III grupas kationiem, tad dažu cm³ NH₄Cl pielikšana ir nepieciešama. No NH₄OH pielikšanas pārākumā var izkrist Al(OH)₃, Fe(OH)₃ un Cr(OH)₃. Tādā gadījumā tūlī pielej arī (NH₄)₂S.

Priekšmēģinājums. No pienācīgi sagatavota II grupas filtrāta ņem mazu daļiņu un sajauc ar (NH₄)₂S un labi saskalo. Ja nogulsnes nerodas, tad tā ir zīme, ka III grupas kationu nav klāt; tad galveno filtrāta daļu tūlī izmēģina uz IV grupu.

Ja ar NH₄OH vai (NH₄)₂S rodas nogulsnes, tad visu filtrātu sasilda un, pastāvīgi skalojot, pa pilienam pieliek (NH₄)₂S, kamēr vēl rodas nogulsnes. Jāsargās pieliet lielu (NH₄)₂S pārākumu, jo tad nogulsnes grūti filtrējas.

Nogulsnēs var būt:

hidroksīdi: Al(OH)₃ želatīnveidīgs, caurspīdīgs; Cr(OH)₃ zilganpelēks; dažreiz nevietā izkrit arī Mg(OH)₂, ja šķīdumā ir par maz NH₄⁺ ionu;

sulfīdi: FeS, Fe₂S₃, NiS, CoS, visi melni; ZnS balts un MnS miesas krāsā.

Nofiltrē. Filtrātu sagatavo IV grupas analīzei. Nogulsnes apstrādā pēc tabulas III A.

Otrs III grupas atdalīšanas paņēmiens ir attēlots tabulā III B. To lieto tad, kad analīzē nav kobalta (II grupas filtrāts nav sarkans, pārle nav zila). Mazi kobalta daudzumi var būt. Šis paņēmiens paredz divus grupas reaģentus: NH₄OH nogulsnē tikai trīsvertīgos kationus kā hidroksīdus Fe(OH)₃, Cr(OH)₃ un Al(OH)₃. Šai operācijā tiek līdzī rauti Co(OH)₃ un MnO(OH)₂ tādā mērā, cik tie baziskā šķīdumā no gaisa skābekļa paspēj oksidēties. Pret MnO(OH)₂ ir labs līdzeklis hidroksilamins, kas baziskā vidē oksidē dzelzi un reducē manganu (160). — Otrs reaģents (NH₄)₂S nogulsnē pārējos III grupas kationus kā sulfīdus: CoS, NiS, ZnS un MnS.

Tabula III A.

Ar $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ dabūtās nogulsnes izmazgā divreiz ar siltu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ saturošu ūdeni un vienreiz ar tīru ūdeni. Nogulsnes ievieto bļodiņā, aplej ar 10 ccm aukstas atšķ. HCl skābes, maisa ar stikla irbuli apm. 10 minūtes un aukstu filtrē.

<p style="text-align: center;">Nogulsnes: CoS, NiS.</p> <p>Nogulsnes ievieto bļodiņā, aplej ar 2—3 cm³ karaļūdens, iztvaicē gandrīz sausu, atšķaida ar ūdeni un šķīdumu dala divās daļās.</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts: FeCl₂, AlCl₃, CrCl₃, MnCl₂, ZnCl₂, (un zīmes no Ni un Co).</p> <p>Filtrātu bļodiņā vāra, līdz pazūd H₂S smaka, atdzesē, neutralizē ar NaOH un pēc tam pieliek vēl 20 cm³ NaOH pārākumu: izkrit Fe(OH)₂, Mn(OH)₂; izšķīst Al, Cr (pa daļai) un Zn kā NaAlO₂, NaCrO₂ un NaHZnO₂. Maisījumu oksidē ar H₂O₂ vai Br₂ ūdeni un viegli sasilda, kamēr zaļais NaCrO₂ oksidējas par dzelteno Na₂CrO₄, un filtrē.</p>				
<p>Vienai daļai pieliek Na₂CO₃, līdz parādās mazas nogulsnes, pēc tam daudz CH₃COOH un konc. KNO₂ šķīdumu: pamazām rodas dzeltenas nogulsnes K₃[Co(NO₂)₆].</p> <p>Pēc divām stundām filtrē un filtrātā meklē niķeli.</p> <p>Nogulsnes pārbauda ar pērles reakciju: zila pērle norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Co (250).</p>	<p style="text-align: center;">Nogulsnes: Fe(OH)₃ un MnO(OH)₂ dala divās daļās.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Vienu daļu izšķīdina atšķ. HCl skābē un izmēģina uz Fe⁺⁺⁺.</p> <p>1. K₄[Fe(CN)₆] dod tumšzilu Fe₄[Fe(CN)₆]₃:</p> <p>2. NH₄CNS dod asinsarkanu šķīdumu.</p> <p style="text-align: center;">Fe (248).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Otru daļu izmēģina uz Mn:</p> <p>1) vievu naža galu nogulšņu sakausē ar Na₂CO₃ + KNO₃: zaļš sakausējums Na₂MnO₄;</p> <p>2) mazu daudzumu nogulšņu izšķīdina konc. HNO₃ skābē (ja nešķīst, pieliek dažus pilienus H₂SO₃). pieber PbO₂ un vāra. Kad nogulsnes nostājas, redzams sarīts šķīdums HMnO₄.</p> <p style="text-align: center;">Mn (259).</p> </td> </tr> </table>	<p>Vienu daļu izšķīdina atšķ. HCl skābē un izmēģina uz Fe⁺⁺⁺.</p> <p>1. K₄[Fe(CN)₆] dod tumšzilu Fe₄[Fe(CN)₆]₃:</p> <p>2. NH₄CNS dod asinsarkanu šķīdumu.</p> <p style="text-align: center;">Fe (248).</p>	<p>Otru daļu izmēģina uz Mn:</p> <p>1) vievu naža galu nogulšņu sakausē ar Na₂CO₃ + KNO₃: zaļš sakausējums Na₂MnO₄;</p> <p>2) mazu daudzumu nogulšņu izšķīdina konc. HNO₃ skābē (ja nešķīst, pieliek dažus pilienus H₂SO₃). pieber PbO₂ un vāra. Kad nogulsnes nostājas, redzams sarīts šķīdums HMnO₄.</p> <p style="text-align: center;">Mn (259).</p>		
<p>Vienu daļu izšķīdina atšķ. HCl skābē un izmēģina uz Fe⁺⁺⁺.</p> <p>1. K₄[Fe(CN)₆] dod tumšzilu Fe₄[Fe(CN)₆]₃:</p> <p>2. NH₄CNS dod asinsarkanu šķīdumu.</p> <p style="text-align: center;">Fe (248).</p>	<p>Otru daļu izmēģina uz Mn:</p> <p>1) vievu naža galu nogulšņu sakausē ar Na₂CO₃ + KNO₃: zaļš sakausējums Na₂MnO₄;</p> <p>2) mazu daudzumu nogulšņu izšķīdina konc. HNO₃ skābē (ja nešķīst, pieliek dažus pilienus H₂SO₃). pieber PbO₂ un vāra. Kad nogulsnes nostājas, redzams sarīts šķīdums HMnO₄.</p> <p style="text-align: center;">Mn (259).</p>				
	<p style="text-align: center;">Filtrāts: Na₂CrO₄, NaAlO₂ un NaHZnO₂.</p> <p>Filtrātam pielej HCl, līdz kamēr izkritušās nogulsnes atkal izšķīst, tad pieliek daudz CH₃COONH₄ un BaCl₂, labi saskalo un filtrē vairāk reiz caur vienu un to pašu filtru, līdz kamēr notekošais filtrāts ir pilnīgi dzidrs.</p>				
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Nogulsnes: BaCrO₄</p> <p>Nogulsnes apstrādā ar aukstu atšķ. H₂SO₄ un reagē ar H₂O₂ un ēteri: zila nokrāsa norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Cr (244).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃, ZnCl₂, CH₃COONH₄ un BaCl₂ pārākums. Piesātina ar H₂S un pēc brīža filtrē.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrit baltas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn (261).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra: caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Tenaara reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p> </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>	<p style="text-align: center;">Nogulsnes: BaCrO₄</p> <p>Nogulsnes apstrādā ar aukstu atšķ. H₂SO₄ un reagē ar H₂O₂ un ēteri: zila nokrāsa norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Cr (244).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃, ZnCl₂, CH₃COONH₄ un BaCl₂ pārākums. Piesātina ar H₂S un pēc brīža filtrē.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrit baltas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn (261).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra: caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Tenaara reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p> </td> </tr> </table>	<p style="text-align: center;">Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrit baltas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn (261).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra: caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Tenaara reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p>
<p style="text-align: center;">Nogulsnes: BaCrO₄</p> <p>Nogulsnes apstrādā ar aukstu atšķ. H₂SO₄ un reagē ar H₂O₂ un ēteri: zila nokrāsa norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Cr (244).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃, ZnCl₂, CH₃COONH₄ un BaCl₂ pārākums. Piesātina ar H₂S un pēc brīža filtrē.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrit baltas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn (261).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra: caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Tenaara reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p> </td> </tr> </table>	<p style="text-align: center;">Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrit baltas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn (261).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra: caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Tenaara reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p>		
<p style="text-align: center;">Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrit baltas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn (261).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra: caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes</p> <p style="text-align: center;">Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Tenaara reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p>				

Tabula III B.

(Kad Co ir klāt mazā daudzumā vai nemaz nav klāt.)

Sagatavotam II grupas filtrātam pielej nelielā daudzumā konc. HNO_3 skābi un uzvāra, lai oksidētu Fe^{2+} par Fe^{3+} , tad karsē vēl kādu brīdi, lai aizdzītu slāpekļa oksidus. Pieliek vēl NH_4Cl (sausā veidā) un analīzi lēni neitralizē ar NH_4OH , turot to visu laiku karstu. Kad sāk parādīties nogulsnes, tad ieteicams pielikt analīzei vienu naža galu hidroksilamina hidrochlorīda, $\text{NH}_2(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$ (nepieciešams tas nav), un neitralizēšanu turpina līdz vāji baziskai reakcijai. Karstu filtrē.

<p>Nogulsnes: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, arī Co un Mn zīmes.</p> <p>Nogulsnes izšķīdina mazā daudzumā konc. HCl, atšķaida ar ūdeni, šķīdumu neitralizē ar NaOH un pieliek vēl 5–10 cm^3 pārākumu, uzvāra un filtrē.</p>		<p>Filtrāts: CoCl_2, NiCl_2, MnCl_2, ZnCl_2 un IV un V grupa.</p> <p>Filtrātam pieliek $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ mazā pārākumā, sasilda un filtrē.</p>	
<p>Nogulsnes: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.</p> <p>Nogulsnes daļa divās daļās.</p>		<p>Filtrāts: NaAlO_2.</p> <p>Paskābina ar HCl un ar NH_4OH neitralizē; izkrīt želatīnveidīgs $\text{Al}(\text{OH})_3$. To pārbauda ar Tenara reakciju un alizarīnu.</p> <p>Al (239).</p>	
<p>Vienu daļu izšķīdina atšķ. HCl skābē un pārbauda uz Fe^{3+}:</p> <p>1. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dod tumšzilas nogulsnes.</p> <p>2. NH_4CNS dod sarkanu kā asins nokrāsu.</p> <p>Fe (248).</p>	<p>Otru daļu sakausē ar $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ un izvelk ar siltu ūdeni: šķīdums dzeltenā krāsā; to pārbauda uz CrO_4^{2-}:</p> <p>Paskābina ar etiķskābi:</p> <p>1) BaCl_2 dod dzeltenu BaCrO_4;</p> <p>2) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dod dzeltenu PbCrO_4;</p> <p>3) AgNO_3 dod sarkanbrūnu Ag_2CrO_4.</p> <p>Cr (244).</p>	<p>Nogulsnes:</p> <p>CoS, NiS.</p> <p>Apstrādā tālāk pēc tabulas III A.</p>	<p>Filtrāts. ZnCl_2, MnCl_2 un NiCl_2 zīmes.</p> <p>Šķīdumu vāra, kamēr pazūd H_2S smaka, tad neitralizē ar NaOH un pieliek vēl lielu pārākumu un aukstu filtrē.</p>
		<p>Nogulsnes:</p> <p>$\text{Mn}(\text{OH})_2$.</p> <p>1. Vienu daļu izšķīdina konc. HNO_3, pieliek vienu naža galu PbO_2, uzvāra un atšķaida ar ūdeni; kad nostājas, violeto sarkans šķīdums</p> <p>HMnO_4.</p> <p>2. Otru daļu sakausē ar</p> <p>$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$:</p> <p>zaļš sakauējums</p> <p>Na_2MnO_4.</p> <p>Mn (259).</p>	<p>Filtrāts: NaHZnO_2.</p> <p>Neitralizē ar etiķskābi un piesātina ar H_2S: baltas nogulsnes ZnS. Tās nofiltrē un izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: rodas baltas nogulsnes</p> <p>$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.</p> <p>Zn (261).</p>

Traucējumi III grupā.

125. §. Ja analizē ir klāt traucētājas vielas: fosfāti, oksalāti un tartrāti (fluorīdus, dzelzscianīdus un silikātus atdala no pirmanalizes, jo tie traucē jau iepriekšējās grupās), tad III grupas analīze nav iespējama parastā kārtā (110).

Oksalātus un tartrātus sadala, II grupas filtrātu iztvaicējot sausu un atlikumu, gaisam piekļūstot, karsējot līdz sarkanai kvēlei. Oksalāti un tartrāti tad oksidējas par karbonātiem. Pēc izkarsēšanas atlikumu izšķīdina konc. HCl skābē. Nevēlama parādība var būt tā, ka izkarsētie Al un Cr oksīdi vairs neizšķīst. Oksalātu un tartrātu sadalīšanu var panākt arī, karsējot analīzi ar konc. sērskābi. Bet tad IV grupas kationi pārvēršas par sulfātiem, kas arī nešķīst. Priekšmēģinājumi te var dot norādījumu, kuŗu paņēmienu lietot.

PO₄^{'''} ionu atdala kā BiPO₄ vai FePO₄. Vispirms izzina, vai analizē ir klāt dzelzs. Šim nolūkam dažus pilienus no skābā II grupas filtrāta sajauc ar K₃[Fe(CN)₆] resp. K₄[Fe(CN)₆]: tumšzilas nogulsnes vai nokrāsa norāda uz dzelzs klātbūti.

Ja PO₄^{'''} ionu atdala kā BiPO₄, tad jāņem vērā, ka atdališanu traucē Cl['], SO₄^{''} un Fe^{'''} ioni, ja tie ir klāt lielā daudzumā. BiPO₄ šķīst HCl un H₂SO₄ skābēs, bet no Fe^{'''} atdališana neizdodas. No šiem ioniem var atbrīvoties šādā kārtā.

Sagatavotam II grupas filtrātam pieliek NH₄OH līdz baziskai reakcijai, tad (NH₄)₂S un (NH₄)₂CO₃, lai nogulsnētu visus II un IV grupas kationus. Ja PO₄^{'''} analizē ir daudz, tad izkrīt arī Mg^{''} kā MgNH₄PO₄. Nogulsnes izmazgā uz filtra ar siltu ūdeni, kam ir pielikts ap 1% NH₄NO₃ (ne NH₄Cl!). Filtrātā paliek K['], Na['] un varbūt arī Mg^{''}; to pēc attiecīgas sagatavošanas izmeklē uz V grupas kationiem. Nogulsnes, kas satur III un IV grupas kationus, izšķīdina 15 ccm aukstas atšķ. HNO₃ skābes*). Ja analizē ir klāt Fe, tad HNO₃ skābi iepriekš piesātina ar H₂S, pretējā gadījumā tas nav vajadzīgs. Šķīdumā tagad atrodas visi III un IV grupas kationi, bet nav Cl['] un SO₄^{''} ionu, un dzelzs ir reducēta par Fe^{''}. Aukstam šķīdumam pieber 1—2 g sausa BiONO₃ un stipri skalo, pēc tam lēni silda. BiONO₃ izšķīst un tūlīt nogulsnē PO₄^{'''} kā BiPO₄. Daļa Bi^{'''} izkrīt arī kā Bi₂S₃; tas sarga Fe^{''} no oksidēšanās par trīsvērtīgu Fe^{'''}. Analīzi lēni sildot, pamazām to atšķaida ar karstu trīskārtēju ūdens daudzumu, un beidzot uzkarsē gandrīz līdz viršanai. Ja analizē ir Fe, tad laiku pa laikam jāpieliek arī pa ccm H₂S ūdens, lai līdz beigām nogulsnēs būtu Bi₂S₃. Filtrē. Nogulsnes nav vajadzīgas. No filtrāta atdala Bi^{'''} pārākumu ar H₂S un

*) Te varētu neizšķīst NiS un CoS melnā krāsā. Šos sulfīdus tieši izmeklē uz Ni un Co.

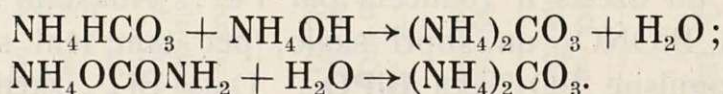
tālāk nogulsnē III grupu normālā gaitā. Bez III un IV grupas kationiem filtrātā jāmeklē arī Mg^{++} , ja tas nav jau atrasts pirmajā filtrātā, kur paliek K^+ un Na^+ .

Ja analizē būtu bijis $C_2O_4^{2-}$ ions kopā ar PO_4^{3-} ionu, tad atdalot PO_4^{3-} ionu ar $BiONO_3$, kopā izkrīt arī $C_2O_4^{2-}$ ions kā $Bi(OH)C_2O_4$. Sevišķa operācija $C_2O_4^{2-}$ iona sadalīšanai tad nav vajadzīga. Tartrātions, turpreti, pirms PO_4^{3-} atdalīšanas būtu jāsadala, karsējot analīzi ar konc. H_2SO_4 skābi vai iztvaicējot sausu un karsējot atlikumu līdz sarkanai kvēlei.

PO_4^{3-} iona atdalīšana $FePO_4$ veidā. Sagatavotā II grupas filtrātā Fe^{++} iepriekš oksidē par Fe^{+++} (ja Fe ir klāt) ar Br_2 ūdeni, vāra, lai aizdzītu Br_2 pārākumu, tad neitralizē ar $(NH_4)_2CO_3$, pieliekot to pa pilienam, kamēr parādās mazas nogulsnes, kas pēc saskalošanas vairs neizšķīst. Nogulsnes atkal izšķīdina, pieliekot dažus pilienus atšķ. HCl skābes. Šo operāciju izdara ar nolūku neitralizēt lieko skābi. Tad pielej analīzei 5—10 ccm $FeCl_3$ šķīduma, arī tad, ja analizē dzelzs jau ir, un daudz CH_3COONH_4 šķīduma. Lielākā daļa PO_4^{3-} tūlī izkrīt kā bāli dzeltens $FePO_4$. Tagad analīzi stipri atšķaida ar ūdeni un vāra 5—10 minūtes: dzelzs, alumīnijs un chroms izkrīt kā oksiacetāti. Nogulsnēm vajaga būt sarkanbrūnā krāsā; pretējā gadījumā vēl jāpieliek $FeCl_3$. Analīzi karstu filtrē un apstrādā pēc tabulas III C. Nogulsnēs meklē Al un Cr , filtrātā pārējos III grupas kationus un visu IV un V grupu. To apstrādā tālāk normālā gaitā.

IV grupa.

126. §. Grupas reaģents $(NH_4)_2CO_3$ (CO_3^{2-} ions) baziskos šķīdumos chlorammonija klātbūtē nogulsnē šās grupas kationus Ba^{++} , Sr^{++} un Ca^{++} kā karbonātus. Grupas reaģents ammonija karbonāts dažreiz satur daudz bikarbonāta un karbamminskābā ammonija (tie rodas tehniski iegūstot ammonija karbonātu no NH_3 un CO_2), kas Ba^{++} , Sr^{++} un Ca^{++} ne nogulsnē. No šiem piemaisījumiem var atsvabināties, ja tehniskajam ammonija karbonātam pieliek NH_4OH un mazliet pasilda.



Abi piemaisījumi tad pārvēršas par ammonija karbonātu.

III grupas filtrāta sagatavošana IV grupas analīzei.

III grupas filtrātu, kuņā ir sērammonija pārpalikums, tūlī pēc nofiltrēšanas paskābina ar CH_3COOH vai HCl un liek iztvaicēties uz ūdens vannas vai Ostvalda krāsniņas. Kad šķīduma tilpums jau stipri samazinājies, ir

Tabula III C.

II grupas filtrātu, kurā Fe^{2+} ir oksidēta par Fe^{3+} , neitralizē ar $(NH_4)_2CO_3$, tad samaisa ar $FeCl_3$ un CH_3COONH_4 , atšķaida ar ūdeni un vāra 5—10 minūtes. Karstu filtrē.

Nogulsnes:
 $FePO_4$, $Fe(OH)_2OOCCH_3$, $Al(OH)_2OOCCH_3$ un
 $Cr(OH)_2OOCCH_3$.
 Izmazgā ar karstu ūdeni un dala divās daļās.

Vienu daļu vāra ar $NaOH$ sārmu un filtrē. Filtrātā atrodas $AlOONa$, Na_3PO_4 un daudz

CH_3COONa ;

tam pieliek daudz sausa NH_4Cl un vāra, līdz pazūd NH_3 smaka: izkrit balts

$AlPO_4$,

kas nešķīst etiķskābē, bet viegli šķīst minerāl-skābēs.

Al (239).

Otrai daļai piemaisa PbO_2 , aplej ar $NaOH$ pārākumā, ilgi skalo, tad uzvāra un filtrē. Filtrātu paskābina ar etiķskābi: izkrit dzeltens

$PbCrO_4$.

Cr (244).

Filtrāts:

Neitralizē ar NH_4OH , tad ar $(NH_4)_2S$ nogulsnē pārējos III grupas kationus, sasilda un filtrē. Filtrātu uzglabā IV grupas analīzei.

Nogulsnes: CoS , NiS , ZnS un MnS . Nogulsnes labi izmazgā, ievieto stobriņā, aplej ar etiķskābi, kas iepriekš ir piesātināta ar H_2S , labi saskalo un filtrē.

Filtrāts:

$Mn(OOCCH_3)_2$. To iztvaicē gandrīz sausu, un vienu daļu vāra ar konc. HNO_3 un PbO_2 : violet-sarkans šķīdums

$HMnO_4$.

Otru daļu sakausē ar

$Na_2CO_3 + KNO_3$:

tumšzaļš Na_2MnO_4 .

Mn (259).

Nogulsnes: CoS , NiS un ZnS skalo ar aukstu atšķ. HCl skābi un aukstu filtrē.

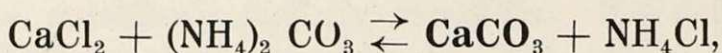
Filtrāts satur $ZnCl_2$ un $CoCl_2$ un $NiCl_2$ zīmes. To uzvāra, lai aizdzītu H_2S smaku, tad neitralizē ar $NaOH$ un pieliek vēl pārākumu, kamēr izkritušās nogulsnes gandrīz izšķīst, un filtrē, lai atsvabinātos no piemaisījumiem. Filtrātu paskābina ar etiķskābi un ar H_2S nogulsnē baltu ZnS . To pārbauda ar pārlicināšanās reakcijām.

Zn (261).

Nogulsnes: CoS un NiS .

Tos apstrādā pēc tabulas III A.

ieteicams to vēlreiz nofiltrēt, lai atsvabinātos no sēra daļiņām, kas rodas no H_2S oksidēšanās. Ja no iepriekšējām operācijām analizē ir sakrājis daudz amonija sāļu, kas redzams no tam, ka sāk kristalizēties NH_4Cl , tad jāatsvabinās arī no tām. Tas jā dara tādēļ, ka IV grupas nogulsnešanas reakcija



ja analizē ir daudz NH_4Cl , mazā mērā ir apgriezeniska. Mazi IV grupas kationu daudzumi tad var arī neizkrist.

Lai aizdzītu amonija sālis, vislabākais līdzeklis ir analīzes iztvaicēšana un sausā atlikuma karsēšana, kamēr tas vairs nekūp. Tad atlikumu izšķīdina ūdenī, kam pielikti dažī pilieni atšķ. HCl skābes, un filtrē; tas vajadzīgs tādēļ, ka amonija sālis dažreiz satur aminbāzes, kas no izkarsēšanas pārogļojas.

Šo gaļlaicīgo amonija sāļu izkūpināšanas operāciju var apiet tādā kārtā, ka III grupas filtrātu ietvaicē līdz pusei no tā tilpuma, kāds bija pirmanalīzei, tad atdzesē un ļauj amonija chlorīdam izkristalizēties, filtrē un filtrātu izmēģina uz IV grupu. Ja amonija chlorīds nekristalizējas, tad tā nav par daudz.

Priekšmēģinājums. Nelielu daļu no skābā III grupas filtrāta sajauc ar līdzīgu tilpumu ģipsūdens (piesātinātu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ šķīdumu): ja tūlīn rodas baltas duļķes, tad ir klāt Ba^{++} ions un varbūt arī Sr^{++} un Ca^{++} ions. Ja duļķes rodas tikai pēc kāda laika, tad Ba^{++} ions nav klāt, bet ir klāt Sr^{++} ions un varbūt arī Ca^{++} ions. Ja ar ģipsūdeni vispār duļķes nerodas, tad jādomā, ka arī Sr^{++} ions nav klāt, lai gan pilnīgi droši uz to nevar paļauties. Tādā gadījumā ar citu mazu filtrāta daļu izmēģina uz Ca^{++} ionu, to sajaucot ar NH_4OH līdz baziskai reakcijai un pieliekot $(NH_4)_2C_2O_4$: baltas sīkkristaliskas nogulsnes CaC_2O_4 norāda uz Ca^{++} ionu, bet var būt klāt mazā daudzumā arī Sr^{++} ions.

Ja ģipsūdens un amonija oksalāts nogulsnes nedod, tad IV grupas nav klāt; tādā gadījumā galvenā filtrāta daļā tūlīn meklē magnēziju.

Ja IV grupa ir klāt, tad pienācīgi sagatavotam III grupas filtrātam pieliek NH_4OH līdz stipri baziskai reakcijai. Ja no NH_4OH izkrit nogulsnes, tās varētu būt $Mg(OH)_2$, bet tikai tādā gadījumā, ja analizē ir par maz NH_4Cl . No amonija chlorīda pielikšanas tad nogulsnes atkal izšķīst. Analīzi sasilda līdz 60 vai 70°, mazām porcijām pieliek $(NH_4)_2CO_3$, kamēr visa IV grupa ir nogulsnēta, liek brītiņu stāvēt un filtrē. Karbonātu nogulsnes, kas dažreiz sākumā izskatās ļoti lielas, it kā saplok un nokrīt trauka dibenā: tās pārvēršas kristaliskā veidā. Nogulsnes apstrādā pēc IV tabulas.

Tabula IV.

NH_4Cl klātbūtē ar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dabūtās nogulsnes BaCO_3 , SrCO_3 un CaCO_3 labi izmazgā ar siltu ūdeni, kas satur $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, un uz filtra aplej vairāk reiz ar vienu un to pašu daudzumu siltas etiķskābes (3—5 ccm), uzvecot to zem filtra stobriņā, kamēr viss izšķīdis. Ja ir klāt Ba^{++} , tad šķīdumam pieliek K_2CrO_4 , sasilda un filtrē.

Nogulsnes:	Filtrāts.
<p>dzeltens BaCrO_4. Izmazgā un izšķīdina siltā atšķ. HCl skābē un ar šķīdumu izdara pārlicināšanās reakcijas.</p> <p>1. CaSO_4 ūdens dod baltas duļķes;</p> <p>2. H_2SO_4 nogulsnē baltu</p> <p>BaSO_4;</p> <p>3. Liesma dzeltenzaļa</p> <p>Ba (237).</p>	<p>Filtrātam pieliek NH_4OH pārākumā un ar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ atkal nogulsnē Sr^{++} un Ca^{++} kā karbonātus. Filtrē. Filtrāts nav vajadzīgs. Nogulsnes uz filtra izšķīdina siltā atšķ. etiķskābē. Mazai filtrāta daļai pieliek CaSO_4 ūdeni un uzvāra. Ja Sr ir klāt, pēc dažām minūtēm rodas duļķes. Tādā gadījumā visam filtrātam pieliek atšķ. H_2SO_4 skābi, uzvāra un tur karstu 10—15 min., pēc tam filtrē. Ja Sr^{++} nav klāt, tad šķīdumā tūlī meklē Ca^{++}.</p>
	Filtrāts.
Nogulsnes: SrSO_4 .	Pieliek NH_4OH līdz baziskai reakcijai, tad $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, uzvāra: Baltas nogulsnes
(Var būt arī CaSO_4). Pārlicinās ar liesmas reakciju: karminsarkanā liesma	CaC_2O_4.
Sr (235).	Pārlicinās ar liesmas reakciju: liesma ķieģeļa sarkanumā
Ca (234).	

V grupa.

127. §. Pie šās grupas pieder kationi Mg^{++} , K^+ , Na^+ un NH_4^+ , kas nenogulsnējas ar iepriekšējo grupu reaģentiem. Viena visiem tiem kopēja grupas reaģenta nav.

IV grupas filtrāta sagatavošana V grupas analīzei.

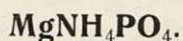
IV grupas filtrātā paliek mazi daudzumi Ba^{++} , Sr^{++} un Ca^{++} , kas V grupā varētu nogulsnēties Mg^{++} vietā. No Ba^{++} un Sr^{++} paliekām var atsvabināties, pieliekot filtrātam H_2SO_4 skābi, no Ca^{++} , pieliekot $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Abus reaģentus pieliek reizē, un ja šķīdums ir palicis skābs, tad arī vēl NH_4OH līdz baziskai reakcijai, uzvāra un liek stāvēt 20 min. Filtrē, arī tad, ja nav radušās saredzamas nogulsnes. Tā sagatavotu filtrātu apstrādā pēc tabulas V.

Analizējot V grupu, jāņem vērā, ka $\text{PO}_4^{''''}$ ions, ko lieto $\text{Mg}^{''}$ nogulsnešanai, nogulsnē arī gandrīz visus iepriekšējo grupu kationus; tādēļ ja tie būtu nonākuši līdz V grupai, kaut arī mazā daudzumā, tos varētu noturēt par $\text{Mg}^{''}$. Tādēļ katreiz jāpārlicinās par $\text{Mg}^{''}$ klātbūti arī ar citām reakcijām. Visvienkāršākais līdzeklis ir MgNH_4PO_4 nogulšņu apskatīšana mikroskopā.

Tabula V.

Pienācīgi sagatavotu IV grupas filtrātu daļa divās daļās.

Vienai daļai pieliek NH_4OH lielā pārākumā, tad $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vai Na_2HPO_4 un labi saskalo: baltas kristalliskas nogulsnes



Pārlicināšanās dēļ nogulsnes apskata mikroskopā.

Mg (232).

Otru daļu iztvaicē sausu un mazā bļodiņā vai tiģelīti izkarsē, kamēr vairs nekūp, lai aizdzītu amonija sāļi. Jāizkarsē līdz sarkanai kvēlei arī bļodiņas augšējās malas, kur pa izkūpināšanas laiku uzsodrējas amonija sāļi. Sauso atlikumu izšķīdina ūdenī un izmēģina liesmas reakcijā.

K dod violetu liesmu, kas caur diviem kobaltstikliem izskatās sārta (229).

Na dod spilgtu dzeltenu liesmu, kuņas gaismā $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kristalli šķietas bāli un cilvēka miesa zila kā miromim. Caur diviem kobaltstikliem natrija liesma nav redzama (227).

Nogulsnešanas reakcijas:

K etiķskābā šķīdumā ar $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ dod dzeltenas nogulsnes $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $\text{Mg}^{''}$ to netraucē.

Na etiķskābā šķīdumā ar magnezija uranilacetātu dod dzeltenas kristalliskas nogulsnes (227).

Ammonija ions meklējams tieši no pirmanalīzes, to vārot ar NaOH : atdalās NH_3 , kas krāso mitru lakmusa papīri zilu, filtrpapīra sloksnīti, kas samērcēta HgNO_3 šķīdumā, melnu. Ja NH_4^+ ions ir analizē klāt lielākā daudzumā, tad pēc NaOH pielikšanas to var atrast pēc NH_3 smakas.

V. Anionu analīze.

128. §. Anionu uzmeklēšanu parasti izdara pēc pabeigtas kationu analīzes slāpajā ceļā. Pēc atrastiem kationiem dažreiz var spriest, kādi anioni nevar būt klāt. Ja kādā ūdenī vai skābēs izšķīdinātā vielā ir atrasti $\text{Pb}^{''}$, $\text{Ba}^{''}$ vai $\text{Sr}^{''}$ ioni, tad tai pašā vielā nevar būt $\text{SO}_4^{''}$ ions; tāpat, ja ir atrasts Ag^+ , tad nevar būt: Cl^+ , Br^+ , I^+ , CN^+ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{''''}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{''''}$. Citos gadījumos var spriest, kādi anioni ir klāt. Ja kationu analizē ir atrasts As , tad arī anionu sastāvā būs $\text{AsO}_3^{''''}$ vai $\text{AsO}_4^{''''}$. Tomēr nav nekādu šķēršļu tam, ka anionu analīzi izdara pirms kationu analīzes.

Anionu analīzei ņem sevišķu daļu no analizējamās vielas. Tā kā kationu klātbūte, izņemot tikai Na^+ , K^+ un NH_4^+ , dažkārt traucē anionu atrašanu, tad kationus nogulsnē ar Na_2CO_3 . Šo operāciju var neizdarīt tikai tad, ja analizējamā viela ar Na_2CO_3 nedod nogulsnes.

Novārijuma pagatavošana ar Na_2CO_3 .

Cietu vai šķidru analizējamo vielu aplej ar Na_2CO_3 šķīdumu, pieliekot pēdējo tādā daudzumā, lai maisījuma reakcija ar lakmusa papīrieti būtu stipri sārmaina. Maisījumu vāra 5—10 minūtes un filtrē. Nogulsnes vienreiz izmazgā un mazgājamo ūdeni pievieno filtrātam. Filtrātā atrodas anioni, vismaz pa daļai, kā nātrija sāļi. Nogulsnēs ir visi kationi, izņemot Na^+ , K^+ un NH_4^+ . Nogulsnes nav vajadzīgas, tās met prom.

Ja analīzē ir klāt varš vai sudrabs kopā ar amonija sālim, tad tie pa daļai pāriet filtrātā kā kompleksi savienojumi. Tos var nogulsnēt ar H_2S , filtrātu iepriekš paskābinot ar etiķskābi. Bet tādā gadījumā pēc sulfīdu nofiltrēšanas no filtrāta ar vārīšanu jāizdzen arī H_2S . Arī amfoterie elektrolīti ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ u. c.), ja tos vāra ar Na_2CO_3 , nelielā daudzumā pāriet novārijumā; bet filtrātu neitralizējot tie atkal izkrit un tos nofiltrē.

Analīzes novārijumu ar Na_2CO_3 rūpīgi neitralizē. To izdara tādā kārtā, ka novārijumu pēc filtrēšanas vispirms viegli paskābina ar atšķ. HNO_3 vai CH_3COOH skābi, lai sadalītos Na_2CO_3 pārākums, tad ar sil-dišanu aizdzen CO_2 ; pēc tam neitralizē ar ļoti atšķaidītu NaOH sārmu. Ar neitralizētu šķīdumu, lietojot to pa daļām, vispirms izzina, kādas anionu grupas ir klāt, pēc tam uzmeklē atsevišķus anionus.

Anionu iedalīšana grupās.

129. §. Anionu uzmeklēšana nav izdarāma tik sistemātiski kā kationu analīze. Anionu uzmeklēšanai gandrīz katram anionam ņem atsevišķu novārijuma daļu. Iedalīšanai grupās ir tā nozīme, ka ar vienu vai diviem grupas reaģentiem var izzināt, ka veselas grupas nav klāt. Turpretī, ja grupas reakcijas rāda, ka meklētā grupa ir klāt, tad jāizdara visu grupā ietilpstošo anionu meklēšana, ņemot katram atsevišķu novārijuma daļu. Sk. tabulu.

Dažas anionu atdalīšanas schemas.

130. §. 1) SO_4^{2-} un SiF_6^{2-} . Abi šie anioni Na_2CO_3 novārijumā kopā nevar būt, jo baziskā vidē SiF_6^{2-} sadalās (219); bet tie var būt kopā neitrālā vai skābā pirmanalizē. Pirmanalīzi paskābina ar HCl , uzsilda un ar BaCl_2 nogulsnē sulfātu un fluorsilikātu. Nogulsnes izmazgā un izžāvē. Mazu

Anionu iedalīšana grupās.

No analizējamās vielas pagatavo novārijumu ar Na_2CO_3 . Filtrātu rūpīgi neitralizē (128) ar atšķ. HNO_3 skābi.

Grupu raksturojums attiecībā pret BaCl_2 un AgNO_3 šķīdumu.

I	II		III*	IV																																																																	
<p>Mazu novārijuma daļu paskābina ar atšķ. HNO_3 skābi. AgNO_3 nedod nogulsnes. BaCl_2 dod nogulsnes, kas nešķīst aukstā atšķ. HNO_3 skābē.</p>	<p>Mazu novārijuma daļu, ja I grupas nav klāt, paskābina ar CH_3COOH skābi. BaCl_2 un AgNO_3 abi dod nogulsnes. Abējas nogulsnes šķīst aukstā atšķ. HNO_3 skābē, bet nešķīst CH_3COOH skābē.</p>		<p>Neitralizēts novārijums, ja I un II grupas nav klāt, dod nogulsnes ar BaCl_2 un AgNO_3. Abējas nogulsnes šķīst CH_3COOH skābē.</p>	<p>Mazu novārijuma daļu paskābina ar HNO_3 skābi. BaCl_2 nedod nogulsnes. AgNO_3 dod nogulsnes, kas nešķīst aukstā atšķ. HNO_3 skābē.</p>																																																																	
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 80%;"></th> <th style="width: 20%; text-align: center;">§</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>BaSO_4, baltas.</td> <td style="text-align: center;">181</td> </tr> <tr> <td>BaSiF_6, baltas.</td> <td style="text-align: center;">220</td> </tr> </tbody> </table> <p>Ja I grupa ir klāt, tad pielej reagentu pārākumā, pēc briža filtrē un filtrātam pieliek CH_3COONa: ja rodas nogulsnes, tad ir klāt arī II grupa.</p>		§	BaSO_4 , baltas.	181	BaSiF_6 , baltas.	220	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 30%;"></th> <th style="width: 10%; text-align: center;">§</th> <th style="width: 60%;"></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>BaC_2O_4, baltas.</td> <td style="text-align: center;">147</td> <td>$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, baltas.</td> </tr> <tr> <td>BaF_2, baltas.</td> <td style="text-align: center;">186</td> <td>Nogulšņu nav.</td> </tr> <tr> <td>BaCrO_4, dzeltenas.</td> <td style="text-align: center;">244</td> <td>Ag_2CrO_4, sarkanbrūnas.</td> </tr> <tr> <td>BaSO_3, baltas.</td> <td style="text-align: center;">178</td> <td>Ag_2SO_3, baltas.</td> </tr> <tr> <td>BaS_2O_3, baltas.</td> <td style="text-align: center;">182</td> <td>$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ baltas, kļūst dzeltenas, pēc tam melnas.</td> </tr> </tbody> </table> <p>Ja II grupa ir klāt, tad Ba- un arī Ag-nogulsnes (reāģents pārākumā!) nofiltrē, rūpīgi neitralizē abus filtrātus ar atšķ. NH_4OH, to pieliekot pa pilienam. Ja rodas nogulsnes, tad arī III grupa ir klāt.</p>		§		BaC_2O_4 , baltas.	147	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, baltas.	BaF_2 , baltas.	186	Nogulšņu nav.	BaCrO_4 , dzeltenas.	244	Ag_2CrO_4 , sarkanbrūnas.	BaSO_3 , baltas.	178	Ag_2SO_3 , baltas.	BaS_2O_3 , baltas.	182	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ baltas, kļūst dzeltenas, pēc tam melnas.	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 30%;"></th> <th style="width: 10%; text-align: center;">§</th> <th style="width: 60%;"></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>BaHPO_4, baltas.</td> <td style="text-align: center;">213</td> <td>Ag_3PO_4, dzeltenas.</td> </tr> <tr> <td>BaHAsO_4, baltas.</td> <td style="text-align: center;">294</td> <td>Ag_3AsO_4, sarkanbrūnas.</td> </tr> <tr> <td>BaHAsO_3, baltas, tikai no konc. šķīdumiem.</td> <td style="text-align: center;">294</td> <td>Ag_3AsO_3, dzeltenas, kļūst lielākas no NaOH piliena.</td> </tr> <tr> <td>Ba(BO)_2, baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.</td> <td style="text-align: center;">216</td> <td>AgBO_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.</td> </tr> <tr> <td>$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.</td> <td style="text-align: center;">148</td> <td>$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.</td> </tr> </tbody> </table>		§		BaHPO_4 , baltas.	213	Ag_3PO_4 , dzeltenas.	BaHAsO_4 , baltas.	294	Ag_3AsO_4 , sarkanbrūnas.	BaHAsO_3 , baltas, tikai no konc. šķīdumiem.	294	Ag_3AsO_3 , dzeltenas, kļūst lielākas no NaOH piliena.	Ba(BO)_2 , baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.	216	AgBO_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.	$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.	148	$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 80%;"></th> <th style="width: 20%; text-align: center;">§</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>AgCl, baltas.</td> <td style="text-align: center;">189</td> </tr> <tr> <td>AgBr, gaišdzeltenas.</td> <td style="text-align: center;">200</td> </tr> <tr> <td>AgJ, dzeltenas.</td> <td style="text-align: center;">204</td> </tr> <tr> <td>AgCN, baltas.</td> <td style="text-align: center;">153</td> </tr> <tr> <td>$\text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]$, baltas.</td> <td style="text-align: center;">156</td> </tr> <tr> <td>$\text{Ag}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, sarkanbrūnas.</td> <td style="text-align: center;">157</td> </tr> <tr> <td>AgClO (AgCl), baltas.</td> <td style="text-align: center;">192</td> </tr> <tr> <td>AgSCN, baltas.</td> <td style="text-align: center;">154</td> </tr> <tr> <td>AgBrO_3, baltas.</td> <td style="text-align: center;">202</td> </tr> <tr> <td>AgJO_3, baltas.</td> <td style="text-align: center;">207</td> </tr> <tr> <td>Ag_2S, melnas.</td> <td style="text-align: center;">176</td> </tr> </tbody> </table>		§	AgCl , baltas.	189	AgBr , gaišdzeltenas.	200	AgJ , dzeltenas.	204	AgCN , baltas.	153	$\text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]$, baltas.	156	$\text{Ag}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, sarkanbrūnas.	157	AgClO (AgCl), baltas.	192	AgSCN , baltas.	154	AgBrO_3 , baltas.	202	AgJO_3 , baltas.	207	Ag_2S , melnas.	176
	§																																																																				
BaSO_4 , baltas.	181																																																																				
BaSiF_6 , baltas.	220																																																																				
	§																																																																				
BaC_2O_4 , baltas.	147	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, baltas.																																																																			
BaF_2 , baltas.	186	Nogulšņu nav.																																																																			
BaCrO_4 , dzeltenas.	244	Ag_2CrO_4 , sarkanbrūnas.																																																																			
BaSO_3 , baltas.	178	Ag_2SO_3 , baltas.																																																																			
BaS_2O_3 , baltas.	182	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ baltas, kļūst dzeltenas, pēc tam melnas.																																																																			
	§																																																																				
BaHPO_4 , baltas.	213	Ag_3PO_4 , dzeltenas.																																																																			
BaHAsO_4 , baltas.	294	Ag_3AsO_4 , sarkanbrūnas.																																																																			
BaHAsO_3 , baltas, tikai no konc. šķīdumiem.	294	Ag_3AsO_3 , dzeltenas, kļūst lielākas no NaOH piliena.																																																																			
Ba(BO)_2 , baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.	216	AgBO_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.																																																																			
$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.	148	$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.																																																																			
	§																																																																				
AgCl , baltas.	189																																																																				
AgBr , gaišdzeltenas.	200																																																																				
AgJ , dzeltenas.	204																																																																				
AgCN , baltas.	153																																																																				
$\text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]$, baltas.	156																																																																				
$\text{Ag}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, sarkanbrūnas.	157																																																																				
AgClO (AgCl), baltas.	192																																																																				
AgSCN , baltas.	154																																																																				
AgBrO_3 , baltas.	202																																																																				
AgJO_3 , baltas.	207																																																																				
Ag_2S , melnas.	176																																																																				

V grupa: NO_3^- (174), NO_2^- (168), CH_3COO^- (146), ClO_3^- (195), ClO_4^- (198) un MnO_4^- (258).

Šie anioni nedod nogulsnes; tie meklējami ar speciālām reakcijām.

nogulšņu daļu uz ogles reducē un ar heparreakciju pierāda SO_4'' (96). Otru nogulšņu daļu svina tiģelī sasalpina ar konc. H_2SO_4 un uzsilda: no BaSiF_6 sadalīšanās rodas gāze, kas saduļķo ūdens pilienu stikla irbuļa galā (220).

2) $\text{C}_2\text{O}_4''$, F' un $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$. Oksalātu un fluorīdu nogulsnē ar ģipšūdeni etiķskābā vidē karstumā. Ja klāt būtu arī SO_3'' , tad tas iepriekš ir jāoksidē ar J_2 . Šo abu anionu nogulsnēšanai vajaga būt pilnīgai. Ja analizē ir maz oksalāta vai fluorīda, tad nogulsnēšanu ar ģipšūdeni izdara baziskā vidē un tad nogulsnes apstrādā ar siltu etiķskābi. Etiķskābē neizšķīdušos kalcija oksalātu un fluorīdu labi izmazgā ar ūdeni un vienu daļu izšķīdina karstā atšķ. HCl skābē. Šis šķīdums atkrāso permanganātu, ja klāt ir oksalāts (147). Otru nogulšņu daļu izžāvē, samaisa ar smalku SiO_2 , sasalpina ar konc. H_2SO_4 un izmēģina uz F' ionu (186). Filtrātu, no kuŗa ir atdalīts oksalāts un fluorīds, neitralizē un ar CaCl_2 nogulsnē tartrātu. Ar dabūtām nogulsnēm izdara pārlicināšanās reakcijas (148).

3) SO_4'' , SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$ un S'' . Neitrālām vai vāji baziskam anionu novārījumam pieliek konc. ZnCl_2 vai $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ šķīdumu: nogulsnējas ZnS . No nogulsnēm atrod S'' parastā kārtā (176). Filtrātā pieliek SrCl_2 un uzvāra: izkrit SrSO_4 un SrSO_3 . Nogulsnes izmazgā un apstrādā ar karstu atšķ. HCl skābi: izšķīst SrSO_3 , un pēc smakas atrod SO_2 (178). Neizšķīdušais atlikums ir SrSO_4 . Filtrātā pēc SrSO_4 un SrSO_3 atdalīšanas meklē $\text{S}_2\text{O}_3''$ (182).

4) Cl' , Br' un J' . J' atrod ar Cl_2 -ūdeni un CS_2 pilienu. Ja pieliek Cl_2 -ūdeni lielā pārākumā, J_2 oksidējas par JO_3' , un CS_2 pilienā parādās Br_2 , ja ir klāt bromions. Lai atrastu Cl' , jaunu novārījuma daļu etiķskābā vidē karstumā oksidē ar KMnO_4 , līdz kamēr vairs nav dabūjama Br' reakcija. J_2 un Br_2 pa oksidēšanas laiku izgaist no verdoša šķīduma. Tad KMnO_4 pārākumu sadala ar dažiem pilieniem metilalkohola, filtrē un filtrātā meklē Cl' parastā kārtā.

Cl' var atrast arī tieši no sausas analīzes, iepriekš neatdalot Br' un J' . Analīzi sajauc ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pulveri, sasalpina ar konc. H_2SO_4 un mazā destillācijas aparātā pārdestillē CrO_2Cl_2 , ko uztver NaOH šķīdumā. CrO_4'' ions, kas rodas no chromilchlorīda sadalīšanās, ir pierādījums, ka analizē ir klāt Cl' ions.

5) NO_3' un NO_2' . Sk. 168.

6) Cl' un SCN' . Rodanu nogulsnē ar CuSO_4 un H_2S kā $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ (154). Filtrātā meklē Cl' ionu.

7) Br' un SCN' . Rodanionu oksidē ar Cl_2 -ūdeni, bet ja tā analizē ir daudz, tad ar KMnO_4 skābā vidē. Kad viss rodanions jau ir oksidēts, oksidējas arī Br' par Br_2 , kas pierādams ar CS_2 pilienu. Var arī rodanu nogulsnēt ar $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$, kā pie atdalīšanas no Cl' , un Br' meklēt filtrātā.

8) J' , JO_3' , NO_3' un CO_3'' . Šāda anionu kombinācija var būt tikai baziskā vai neitrālā vidē. Ja to paskābina, tad no J' un JO_3' rodas J_2 . Analīzi (vai anionu novārījumu) nepaskābinot, vispirms nogulsnē karbonātu ar Ca-acetātu, tad jodīdu un jodātu ar Ag-acetātu. Dabūtās Ag-nogulsnes izmazgā un šķīdina ammonjakā: izšķīst tikai jodāts. Šķīdumā pierāda jodātu ar H_2SO_3 (207). Ammonjakā neizšķīdušo daļu sadala ar Zn putekļiem un atšķ. H_2SO_4 , filtrē un filtrātā atrod J' ionu. Pirmajā filtrātā pēc AgJ un $AgJO_3$ nogulsnešanas vēl paliek jodāta zīmes; tās nogulsnē, pieliekot filtrātam dažus pilienus H_2SO_3 . Tad ar H_2S atdala Ag pārākumu, filtrātu koncentrē un parastā kārtā pierāda NO_3' ionu.

9) $[Fe(CN)_6]'''$ un $[Fe(CN)_6]''$ atdalīšana no halogenioniem. Paskābinātā anionu novārījumā ar H_2SO_3 reducē ferricianionu par ferrocianionu un ar $ZnSO_4$ nogulsnē abus kā $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

10) CO_3'' , SO_3'' un CN' . Cianionu un sulfītionu atrod parastā kārtā. Grūtības rodas pie karbonātiona, jo abi iepriekšējie arī saduļķo $Ba(OH)_2$ šķīdumu. Tādā gadījumā CN' ionu saista ar $HgCl_2$ par nedisociētu $Hg(CN)_2$, bet SO_3'' ionu oksidē ar J_2 par SO_4'' . Karbonātu sadalīšanu ir ieteicams izdarīt ar atšķ. etiķskābi.

VI. Mikroķīmiskās reakcijas

Liels atbalsts kvalitatīvā analizē ir mikroķīmiskās reakcijas. Kad analizējamās vielas ir maz, tad vispār dodama priekšroka mikroreakcijām; bet tās ir ļoti noderīgas arī tad, kad vielas ir papildam, sevišķi šaubu gadījumos. Mikroreakcijas prasa maz laika, izdarāmas viegli un ērti; par reaģentiem var lietot visdārgākās vielas — zelta, platīna, rubidija un cezija sāļi, jo reaģenta patēriņš ir niecīgs, parasti miligramu daļas vienā reakcijā. Nav vajadzīgi arī dārgie platīna trauki; visas sakausēšanas un uzslēgšanas mikroreakcijās izdara Pt stiepules cilpiņā. Bet ir gan vajadzīgs vidēja labuma mikroskops, ar lielu gaismas spēju pie 100 līdz 200 \times palielinājuma.

131. §. Mikroķīmisko reakciju tipi. 1) Kristallu reakcijas. Lai pierādītu kādu ionu, analīzes pilienu novieto uz priekšmeta stikliņa, ievada tanī reaģentu, kas ar meklējamo ionu rada pārsātinātu šķīdumu: rodas kristaliskas nogulsnes, ko novēro mikroskopā, parasti 50—100 \times palielinājumā, nepārklājot pilienu ar segstikliņu. Te svarīgi ir izvēlēties tādas nogulsnešanas reakcijas, kas dod labi veidotus kristallus. Kristallus mikroskopā pazīst pēc ārējā izskata, dažreiz arī pēc sa grupējuma. Skatoties mikroskopā nebūt nav jānoteic, pie kādas singonijas kristalli pieder; pietiek, ja acs saskata pazīstamu ainu, kas raksturo

meklējamā ionu. Labi veidoti kristalli rodas tad, kad tie rodas lēni no šķīdumiem ar mazu pārsātinājumu. Tādēļ tādas nogulsnešanas reakcijas, kur nogulsnēm ir maza šķīdība un tās ātri rodas, mikroanalīzē ir maz noderīgas, jo kristalli nepaspēj izveidoties. Piem., SO_4^{2-} ionu mikroanalīzē nogulsnē nevis BaSO_4 (šķīdība 1:400000), bet $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (šķīdība 1:500) veidā. BaSO_4 izkrit acumirkli un tā nogulsnēs mikroskopā nekā raksturīga nevar saskatīt; turpretī $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rodas lēnām, kad pilienu koncentrē: tā kristalli ir skaistu, gaļu adatu veidā un raksturīgā sargrupējumā gar piliena malām. Reakcijas jūtība no tam daudz necieš, jo pilienu viegli var sakoncentrēt, līdz tas kļūst pārsātināts.

2) Pilienu reakcijas. Mikroskops te nav vajadzīgs. Reakcijas izdara uz filtrpapīra strēmeles, porcelāna vai arī stikla plates, paliekot zem tās, pēc vajadzības, baltu vai melnu papīru. Pilienu reakcijas izvēlas tādas, kur rodas labi saskatāma nokrāsa vai krāsainas nogulsnes. Piemērs: Bi^{3+} iona nogulsnešana ar KJ un cinchonīnu. Uz filtrpapīra uzliek analīzes pilienu un tam virsū reaģenta pilienu: rodas sarkans plankums.

3) Luminiscences jeb spīguļošanas reakcijas. Tās ir ļoti retas. Attiecīgi sagatavotu preparātu, kas satur analīzi, tuvina liesmai; pieskaršanās momentā parādās spilgta liesmiņa. Sk. pie Bi^{3+} (271.).

4) Liesmas nokrāsošanas reakcijas, ko jau lieto makroanalīzē, pēc būtības arī ir mikroreakcijas.

132. §. Mikroreakciju jūtību apzīmē divējādi. 1) Apzīmē to vismazāko vielas daudzumu, kas ar kādu reakciju vismazākā analīzes pilienā (1 mm^3) konstatējams (tveramais daudzums). Par svāra vienību parasti lieto mikrogramu, μg jeb γ ($= 0,000001 \text{ g}$). b) Apzīmē to vismazāko šķīduma koncentrāciju (robežkoncentrāciju), kuŗā kāda mikroreakcija ir iespējama. Piem. SO_4^{2-} ionu var noteikt $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veidā, ja šā iona daudzums analīzes pilienā (1 mm^3) ir vismaz $0,6 \mu\text{g SO}_4^{2-}$. Šādam tveramam daudzumam atbilst robežkoncentrācija 1:1660.

133. §. Mikroķīmiskās operācijas. Analīzes pilienu novieto uz priekšmeta stikliņa dažādi: ar stikla irbuli, Pt stiepules cilpiņu vai ar kapillāro pipeti. Stikla irbuli iemērc analīzē un daļu no pieķērušos šķidrumsa mēģina pārnest uz stikliņa, pieskaroties tam ar irbuļa galu. Tāpat rīkojas arī ar Pt stiepuļi, kam galā maza cilpiņa: to iemērc analīzē un cilpiņā ietvertu pilienu pārnes uz stikliņa. Visērtāk tomēr ir darboties ar mikropipeti. To pagatavo no stikla caurulītes (5—7 mm caurmērā), izvelkot tai vienu galu par kapillāri. Kapillārē iesūc analīzi, tad, turot to gaisā, izpūš no kapillāres analīzes šķīdumu mazas bumbiņas veidā un pieskaņas tai ar priekšmeta stikliņu. Tāpat pārvieto arī šķidru reaģentu. Kā likums jāievēro noteikums, ka kristallu reakcijās analīzes pilienu nedrīkst samai-

sīt ar reaģenta pilienu (gluži pretēji tam, kā to dara makroanalizē!), bet tos novieto uz stikliņa vienu otram blakus tā, ka tie tikai saskāras. Tad analīze un reaģents difundē viens otram pretī un izveido koncentrācijas joslas, starp kuŗām vienmēr var atrast joslu ar labi veidotiem nogulšņu kristalliem. Ja reakcijas noteikumi prasa, ka analīzei pie šķidra reaģenta vajaga būt cietai vielai, tad analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa iztvaicē sausu un sausam atlikumam uzliek šķidru reaģentu, atkal rīkojoties tā, lai reaģents aplāj ne visu sauso atlikumu, bet tikai daļu no tā, un mikroskopā novēro robežu, kur sastopas sausā analīze ar šķidro reaģentu. Ja reaģents ir sausa viela, tad to uzliek uz stikliņa, ar spiedienu sasmalcina un ar sasalpinātu Pt stiepu izņem vienu kādu kristalliņu un to ievieto analīzes piliena malā. Tad ap cieto reaģentu izveidojas koncentrācijas joslas, kuŗās veidojas nogulšņu kristalli: pie paša reaģenta tie rodas tūlī, bet mazi un nepilnīgi izveidoti; tālāk no reaģenta tie rodas vēlāk, ir lielāki un labāk izveidoti.

Analīzes šķīduma sildīšanu un koncentrēšanu izdara uz priekšmeta stikliņa. Uzlikto pilienu sasilda uz mikrodegļa, stikliņu kustinot virs liesmas, lai tas vienmērīgi sasiltu un neplīstu. Pilienu nedrīkst karstēt līdz viršanai, jo tad tas acumirkli izgaist. Temperatūru nedrīkst celt pāri tai, kādu var paciest plānā āda rokas virspusē, kuŗai laiku pa laikam ar stikliņu pieskaŗas. Visa koncentrēšana norit apmēram minūtes laikā. Mikrodegli izveido no taupības degļa, aizgriežot degļa galveno gāzes pievadu, vai arī no parastā Bunzena degļa, noskrūvējot tam stobru un samazinot liesmu pie caurumiņa degļa pamatā līdz 5—7 mm augstumam.

No šķīdināšanas, oksidēšanas, reducēšanas, nogulšņu atdalīšanas un citām operācijām, kas ērtāk izdarāmas makroanalīzē, mikroanalīzē, cik tālu to uzskata par palīglīdzekli, parasti izvairās, lai gan arī te ir izveidoti asprātīgi paņēmieni. Tikai sakausēšanas reakcijas, kas makroanalīzē prasa platīna traukus, mikroanalīzē izdara Pt stiepu cilpiņā.

Šai kursā esmu uzņēmis tikai vienkāršākās mikroreakcijas biežāk sastopamo ionu raksturošanai un pierādīšanai.

Elementu īpašības un ionu reakcijas

I. Nemetalli

134. §. Par nemetalliem sauc visus tos elementus, kam trūkst raksturīgo metālu īpašību. Tie ir gāzveidīgie elementi H, F, Cl, O un N, šķidrās Br un cietie elementi J, S, Se, Te, P un C. Nemetalliem nav kopīgu fizikālu īpašību. Agrāk nemetālus sauca par „metalloīdiem“; tagad šis nosaukums ir atmests, jo tam trūkst nozīmes. Nemetalli cietā veidā ir trausli, daži ir arī caurspīdīgi, slikti vada siltumu, vēl sliktāk elektrību. Daži nemetalli šķīst saliktās šķidrās vielās un no šķīdumiem atkal izkristalizējas ķīmiski nepārveidoti. Gāzveidīgā stāvoklī nemetālu molekulas sastāv no 2 vai vairāk atomiem. Elementu periodiskajā sistēmā nemetāli ieņem 1 līdz 4 vietas pirms cēlgāzēm. Šis apstāklis nosaka nemetālu īpašību, ka savienojumos tie var uzņemt elektronus no elektropozitīviem elementiem un uzlādēties negatīvi (52). Jo mazāks ir nemetāla atomsvars un jo tuvāk tie stāv cēlgāzei periodiskajā sistēmā, jo lielāka ir to tieksme uzlādēties negatīvi. Izņēmums no šās likumības ir ūdeņradis, kas vieglāk atdod savu vienīgo elektronu un kļūst pozitīvs nekā uzņem vēl otru elektronu un kļūst negatīvs. Savienojumos ar metāliem un ar ūdeņradi nemetāli ir negatīvi, savienojumos ar skābekli un fluoru pozitīvi. Zemākās oksidācijas pakāpēs nemetālu oksīdi pa lielākam daļai ir neitrāli vai vāji skābi. Augstākās oksidācijas pakāpēs nemetālu oksīdi ir skābi. Nemetāliem ar lielu atomsvaru negatīvais raksturs ir pavājināts, bet pozitīvais pastiprināts. Nemetālu negatīvais raksturs pavājinās un pozitīvais pastiprinās arī ar attālināšanos no cēlgāzes periodiskajā sistēmā.

Skābeklis. O = 16,000.

Kārtības skaitlis 8. Vērtība —II. Simbols O no oxygenium = skābes radītājs.

135. §. Dabā skābeklis brīvā veidā ir atrodams gaisā ap 21%; savienojumos: iežos 44—48%, ūdenī 89%, bet caurmērā zemes garozā ap 50%, tik pat daudz, cik visu citu elementu kopā (17).

Iegūšana. 1) Karsē līdz 300° kalija chlorātu jeb t. s. Bertoleja (Berthollet) sāli, $KClO_3$, kam par katalizatoru ir piejaukts MnO_2 : atdalās O_2 , pāri paliek KCl (194). 2) Paskābinātu ūdeni sadala ar elektrību: pie katoda atdalās H_2 , pie anoda O_2 . 3) Rūpniecībā to iegūst, destillējot šķidru gaisu: pirmais izgaro slāpekļis (v. p. -196°), pāri paliek gandrīz tīrs skābeklis (v. p. -183°).

Īpašības. Skābeklis ir gāze bez krāsas un smakas. Normālos apstākļos 1 l sver 1,4290 g. K. p. *) -219° , v. p. -183° . Uztur degšanu. Visas degvielas, kas deg gaisā, tirā skābekli sadeg ar lielu gaismas un siltuma efektu; tērauda atspere sadeg ar spožām dzirkstelēm.

Pēc fluora skābeklis ir visnegatīvākais elements. Tieši vai netieši tas savienojas ar visiem elementiem, izņemot tikai cēlgāzes. Skābekļa savienojumus ar citiem elementiem sauc par oksīdiem.

Analītiski brīvu skābekli atrod: 1) skaliņš ar kvēlojošu oglīti koncentrētā skābeklī uzliesmo; 2) ja sajauc NO gāzi ar brīvu skābekli, tā kļūst brūna (164). Ķīmiski saistītam skābeklim līdz šim vēl analītisku reakciju nav.

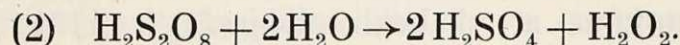
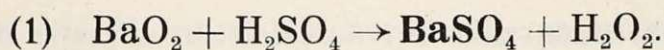
136. §. Ozons ir skābekļa allotropisks veidojums. Ozons rodas no ķīmiskiem savienojumiem, ja tie atdala skābekli in statu nascendi kopā ar lielu enerģijas daudzumu; no skābekļa, ja tas oksidē mitru fosforu; no $KMnO_4$, ja to aplej ar konc. sērskābi; no brīva skābekļa, ja caur to raida klusus elektrības lādiņus: $3 O_2 + 69 \text{ kcal} \rightleftharpoons 2 O_3$. Te elektriskā enerģija pievienojas skābeklim un pārvēršas par ķīmisko enerģiju un reizē ar to samazinās skābekļa tilpums: no 3 tilpumiem skābekļa rodas 2 tilpumi ozona. No tā izriet, ka ozona molekula sastāv no 3 atomiem.

Ozons ir zilgana gāze ar asu smaku, no kuņas tas ir dabūjis savu nosaukumu. Normālos apstākļos 1 l sver 2,144 g. K. p. -250° , v. p. -78° . Ozons ir viens no visenerģiskākiem oksidētājiem; enerģiskāks par to ir tikai brīvs fluors. Reakcijās tas darbojas tikai ar 1 savu skābekļa atomu, kas atskaldās in statu nascendi. Raksturīgākā ozona reakcija ir ar kalija jodīdu baziskā šķīdumā: $2KJ + O_3 + H_2O \rightarrow J_2 + O_2 + 2KOH$. Atbrīvoto jodu pierāda ar stērķeļu šķīdumu.

Šādu reakciju baziskā šķīdumā dod vēl tikai hipochlorīts, ClO' .

137. §. Ūdeņraža peroksids, H_2O_2 . Iegūšana. 1) Barija oksīdu, BaO , karsē gaisā līdz 600° : pievienojas skābeklis un rodas peroksids BaO_2 (236). To sadala ar aukstu atšķ. sērskābi un atbrīvoto H_2O_2 atdala ar destillēšanu zem pamazināta spiediena. 2) Hidrolītiski sadala peroksisērskābi, $H_2S_2O_8$, ko savukārt iegūst ar elektrolīzi.

*) K. p. = kušanas punkts, v. p. = viršanas punkts.

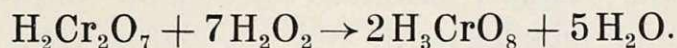


Īpašības. Tīrā veidā H_2O_2 ir sīrupveidīgs šķidrums bez krāsas un smakas. K. p. -2° , v. p. $+69^\circ$ zem 26 mm spiediena. Īpatnējais svars pie 0° ir 1,458. H_2O_2 ir viegli gaistošs un ļoti eksplozīvs. Tādēļ to laiž pārdošanā atšķaidījumā ar ūdeni, kas satur ne vairāk par 30% H_2O_2 ; no tā pagatavo otru preparātu, kas satur tikai 3% H_2O_2 . Dažas vielas, kā: alkalijas, platīna putekļi, MnO_2 u. c. metālu oksīdi to katalitiski sadala; dažas citas, kā: acetanilīds, urīnviela, fosforskābe, barbiturskābe to stabilizē. H_2O_2 satur 94% skābekļa, vairāk nekā jebkurš cits savienojums. To lieto medicīnā, laboratorijā oksidēšanai un rūpniecībā balināšanai.

Oksidēšanas reakcijās tas sašķeļas par H_2O un O in statu nascendi. Ar dažiem spēcīgiem oksidētājiem H_2O_2 darbojas kā reducētājs: atšķeļ 2H in siatu nascendi, kas reducē oksidētāju, bet pats oksidējas par O_2 molekulu. Skābā šķīdumā tas reducē MnO_4' par Mn'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ par Cr''' un PbO_2 par Pb'' ; baziskā šķīdumā $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]'$ par metāllisku Ag un ClO' par Cl' . H_2O_2 ir ļoti vāja skābe, kuņā grupa O_2'' ir anions. Peroksīdi ir šās skābes sāļi. Baziskā šķīdumā abus H atomus var apmainīt pret dažu metālu kationiem; tā var iegūt peroksīdus CaO_2 , SrO_2 un BaO_2 . Sārmu metālu peroksīdus var iegūt tiešā sintezē, sadedzinot brīvus metālus gaisa skābeklī: $2 \text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$. Ar dažām skābēm H_2O_2 veido īstās pārskābes jeb peroksiskābes, kuņu molekulā atrodas divvērtīga grupa $-\text{O}-\text{O}-$.

Neīstajās pārskābēs HClO_4 , H_5JO_6 un HMnO_4 tādas grupas nav.

Reakcijas. 1) Skābā šķīdumā $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dod ar H_2O_2 peroksichromskābi, kas šķīst ēterī ar zilu krāsu.



2) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ skābā šķīdumā dod ar H_2O_2 dzeltenu peroksititānsērskābi $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$.

138. §. Hidroksilions, OH' , ir visu bazu nepieciešama sastāvdaļa. Ja baze šķīst ūdenī, tad OH' ions elektrolitiskā disociācijā atšķeļas un piešķir šķīdumam bazisku reakciju: krāso lakmusu zilu, metiloranžu dzeltenu un fenolftaleīnu sārtu. OH' ions nogulsnē daudzu metālu hidroksīdus, kas nešķīst ūdenī.

Ūdeņradis. $\text{H} = 1,008$.

Kārtības skaitlis 1. Vērtība $+I$ un $-I$. Simbols H no hydrogenium = ūdens radītājs.

139. §. Dabā ūdeņradis brīvā veidā ir atrasts dažu vulkānu gāzēs. Ūdenī savienojumā ar skābekli ūdeņraža ir 11%. Ūdeņradis ir nepieciešama sastāvdaļa arī organiskajās vielās dzīvajā dabā. Caurmērā zemes garozā tā ir ap 1%.

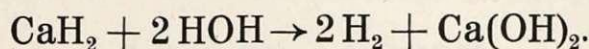
Iegūšana. Laboratorijā iegūst ūdeņradi no H_2SO_4 vai HCl skābes, kurai mazā daudzumā ir pielikts Cu^{++} ions, izspiežot ūdeņradi ar metāllisku cinku. Tīrs cinks grūti šķīst, tādēļ jāpieliek Cu^{++} ions. Rūpniecībā ūdeņradi iegūst kā blakus produktu, kad ar elektrolīzi iegūst $NaOH$ vai KOH (226), vai arī, sadalot pārkarsētu ūdens tvaiku ar ogli vai metāllisku dzelzi.

Īpašības. Ūdeņradis ir gāze bez krāsas un smakas. Tā ir vieglākā no visām vielām. Normālos apstākļos 1 l sver 0,08987 g. K. p. -259° , v. p. -253° . Ūdeņradis viegli difundē caur porainām vielām un dažiem metāliem. Labi vada siltumu un skaņu (molekulas ļoti ātri kustas). Savienojoties ar skābekli, ūdeņradis sadeg bez gaismas, bet attīsta lielu karstumu. To lieto karstas liesmas dabūšanai, kas vajadzīga metālu griešanai un metināšanai. Ar ūdeņradi pilda balonus un gaisskuģus. Ķīmijas rūpniecībā ūdeņradi lielā daudzumā lieto dažādām hidrēšanām, reducēšanām un amonjaka sintezei.

Istabas temperatūrā H ir inerta gāze. Metāli Pt , Os , Fe , Ni u. c., bet sevišķi palladijs Pd (līdz 900 tilp.) to uzsūc un atdala in statu nascendi. Šos metālus lieto par katalizātoriem dažādās hidrēšanas reakcijās un sintezēs. Uzsūktais ūdeņradis neatrodas noteiktā ķīmiskā savienojumā ar metālu, bet it kā cietā šķīdumā, jo uzsūktais daudzums ir atkarīgs no temperatūras un spiediena. Karstumā arī molekulārs ūdeņradis darbojas kā spēcīgs reducētājs. Tas reducē līdz brīvam metālam gandrīz visu metālu oksidus, nitrātus, karbonātus un oksalātus, izņemot sārmi un sārmzemju metālus, Al , Mn un dažus retus metālus. Ūdeņradis savienojas arī ar visiem nemetāliem, ar fluoru, chloru un bromu jau istabas temperatūrā. Gandrīz visi šie savienojumi ir gāzveidīgi un ar skābu vai neitrālu raksturu; savienojumiem ar slāpekli NH_3 un N_2H_4 ir bazisks raksturs. Visos šajos savienojumos ūdeņradis ir pozitīvi vienvērtīgs.

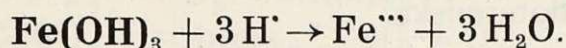
140. §. Hidridi. Ūdeņradis tieši savienojas ar sārmi un sārmzemju metāliem, pie kam rodas cietas sāļi, kur ūdeņradis ir negatīvi vienvērtīgs kā hidrīdions H' . Vispazīstamākie ir litija hidrīds, LiH , un kalcija hidrīds, CaH_2 . Ar ūdeni hidrīdi sadalās, atbrīvodami divreiz vairāk ūdeņraža nekā tā ir pašā hidrīdā. Reakcija saprotama tā, ka negatīvi lādētais ūdeņradis no hidrīda savienojas ar pozitīvi lādēto H' ionu, kas rodas no ūdens molekulas disociācijas, un veido H_2 molekulu, kur lā-

diņi izlīdzinās, un abi H atomi kļūst vienādi; ūdens hidroksilgrupa savienojas ar metallionu un veido hidroksidu.



Par hidriem dažreiz nepareizi sauc arī gāzveidīgos ūdeņraža savienojumus, piem. NH_3 ; patiesībā tas ir nitrīds.

141. §. Ūdeņraža ions H^+ ir visu skābju nepieciešama sastāvdaļa. No skābēm tas atskaldās elektrolītiskā disociācijā ūdens šķīdumā un piešķir šķīdumam skābu garšu; krāso zilo lakmusu sarkanu. H^+ ions šķīdina gandrīz visus metālu hidroksīdus, kas ūdenī nešķīst, neitralizējot ar metallionu saistītās hidroksilgrupas, piem.,



H^+ ions ir vismazākā iespējamā materiāla daļiņa, saistīta ar 1 pozitīvo lādiņu. Teorētiski to pieņem par vienību, no kādām vajadzētu būt sastādītiem citu elementu atomu kodoliem. Tādēļ to sauc par protonu.

Analītiski brīvu un saistītu ūdeņradi atrod, to sadedzinot un nosakot ūdens veidā.

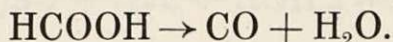
Ogleklis. C = 12,00.

Kārtības skaitlis 6. Vērtība +II, +IV un -IV. Simbols C no latīņu carboneum = ogleklis.

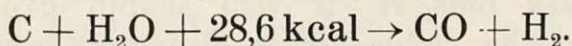
142. §. Allotropiskie veidojumi. Ogleklis ir pazīstams divās kristāliskās modifikācijās: kā dimants un kā grafīts. Dimants ir viscietākā viela, ar īp. sv. līdz 3,49 un lielu gaismas staru laušanas spēju. Pilnīgi tīrs dimants ir bez krāsas; elektrību tas neveda. Karstumā virs 850° tas savienojas ar skābekli par CO_2 . Grafīts ir mīksts, necaurspīdīgs, pelēki melns, diezgan labi vada siltumu un elektrību; īp. sv. 2,1—2,3. Virs 700° tas savienojas ar skābekli par CO_2 . No abām formām pastāvīgākā ir grafīts. Parasto amorfo ogli pa laikam min par trešo oglekļa allotropisko veidojumu. Bet tai nav noteiktu īpašību, un pilnīgi tīra tā nav iegūstama. Rentgena spektri rāda, ka parastā ogle sastāv no ļoti sīkiem grafīta kristalliņiem. Ogleklim ir arī visaugstākie kušanas un viršanas punkti, ap 4000° .

Dabā dimantus atrod retās vietās: Transvalē (Afrikā), Indijā un Brazīlijā. Grafītu atrod Vācijā, Austrijā, Čehoslovākijā, Sibīrijā, Ceilonas salā u. c. Akmeņogles, brūnogles un kūdras atrod daudzās vietās. Daudz oglekļa atrodas dažādos karbonātu minerālos (krīts, marmors, kaļķakmens, dolomīts u. c.) un organiskos savienojumos dzīvajā dabā un CO_2 veidā gaisā un jūras ūdenī. Oglekļa savienojumi dabā sastopami visur; tomēr ta daudzums izpētītajā zemes garozas daļā un gaisā caurmērā ir tikai 0,2% no kopsvara.

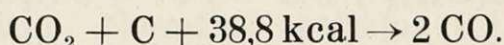
143. §. Oglekļa (II) - oksīds, oglekļa oksīds, CO; to sauc arī par tvana gāzi. Tīrā veidā to var iegūt, ja skudrskābei atņem ūdeni ar kondensēskābi.



Rūpniecībā to iegūst endotermiskā reakcijā kopā ar ūdeņradi, laižot pārkarētu ūdens tvaiku pār kvēlojošām oglēm:

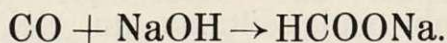


Tvana gāzes un ūdeņraža maisījumu sauc par ūdens gāzi. To lieto par kurināmo, kad ir vajadzīgs sasniegt augstas temperatūras. Oglekļa oksīds rodas arī tad, ja caur kvēlojošām oglēm laiž oglekļa skābes gāzi, CO_2 . Arī šī reakcija ir endotermiska.



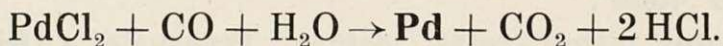
Tādā kārtā iegūst ģenerātorgāzi, kas bez CO satur vēl lielā daudzumā slāpekli. CO ir arī deggāze; pēdējā tādēļ ir indīga. Rūpniecībā lieto CO lielā daudzumā kā kurināmo, bez tam arī metilalkohola un sintētiska benzīna ražošanai.

Oglekļa oksīds ir viens no tiem retajiem savienojumiem, kuŗos ogleklis ir divvērtīgs. Tā ir gāze bez krāsas un smakas. Normālos apstākļos 1 l sver 1,250 g. K. p. -205° , v. p. -191° . Istabas temperatūrā CO ir diezgan neaktīvs, paaugstinātā temperatūrā turpretī spēcīgs reducētājs: lielāko daļu metālu oksīdu, to starpā arī dzelzs oksīdus, karstumā tas reducē par brīvu metālu. Saules gaismā CO savienojas ar Cl_2 un rada fosģenu, COCl_2 , ļoti indīgu gāzi, ko lieto ķīmiskā rūpniecībā dažādām sintezēm un arī kaŗa vajadzībām kā kaujas gāzi. Zem spiediena CO savienojas ar stipriem sārmiem un rada skudrskābes sāļus jeb formiā-tus:



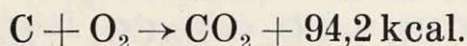
CO savienojas arī ar dažiem metāliem, ja tie atrodas ļoti smalkā veidā un rada t. s. karbonīlus, piem., niķeļa un dzelzs karbonīlus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ un $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Ieelpots CO darbojas kā spēcīga inde.

Analītiski CO atrod, laižot to caur pallādija chlorīda, PdCl_2 šķīdumu: rodas melnas nogulsnes — brīvs pallādijs:

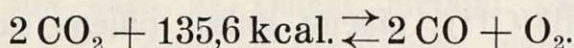


144. §. Oglekļa skābes anhidrīds jeb oglekļa dioksīds, CO_2 . Parasti to sauc par oglekļa skābi, jo pati skābe H_2CO_3 nav pastāvīga. Oglekļa dioksīds ir gāze bez krāsas un smakas. Normālos apstākļos 1 l sver 1,98 g. K. p. -57° . Šķidrā veidā CO_2 ir iegūstams tikai zem paaugstināta spiediena. Zem parastā spiediena ciets CO_2 sublimējas, t. i. pāriet no cieta agregātveida tieši gāzveidīgā. CO_2 ir visstabilākais oglekļa savienojums; tādēļ visi citi oglekļa savienojumi, ja tos neietekmē enerģija no ārienes

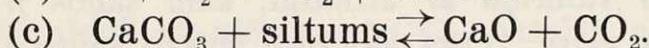
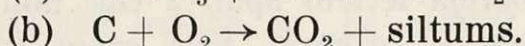
un ja tiem var piekļūt skābeklis, laika gaitā pamazām pārvēršas par CO_2 . Oglekļa dioksīda rašanās no ogles un skābekļa ir savienota ar lielu siltuma atdalīšanos:



Augstā temperatūrā virs 1700° CO_2 termiski sadalās:

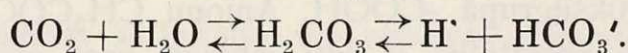


Iegūst CO_2 laboratorijā no marmora, aplejot to ar HCl skābi (a); rūpniecībā to iegūst, sadedzinot koksu un karsējot kaļķakmeni (b un c);

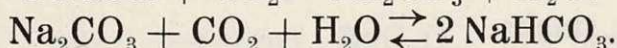
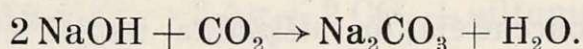


Ogļskābes gāzi lieto ogļskābo dzērienu — zelta, limonādes, augļūdeņu u. c. pagatavošanai, cukura sulas piesātināšanai cukura fabrikās, sodas iegūšanai, uguns dzēšanai, saldējamās mašīnās siltuma atņemšanai. CO_2 ir plaša tirgus prece. Tirgū to laiž saspiestu tērauda pudelēs, kur CO_2 atrodas šķidrā veidā.

145. §. Ogļskābe un karbonātions, CO_3'' . CO_2 gāze šķīst ūdenī pie 0° 2 tilpumi vienā tilpumā ūdens. Šķīdumam ir skāba reakcija; tas satur ogļskābi, kas brīvā veidā nav iegūstama.

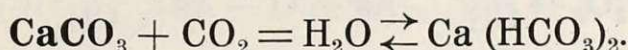


Elektrolitiskā disociācija norit tikai pirmajā pakāpē: rodas bikarbonātions, HCO_3' . Otrās pakāpes ūdeņradis sāk atskaldīties tikai tad, ja šķīdumu neitrālizē. NaOH un KOH sārmī uzsūc ogļskābes gāzi un veido karbonātus Na_2CO_3 un K_2CO_3 un bikarbonātus NaHCO_3 un KHCO_3 . Bikarbonātus sauc arī par hidrokarbonātiem.



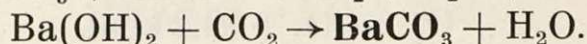
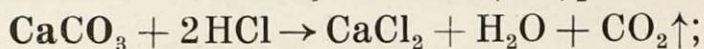
Karstumā bikarbonāti saskaldās: atdala ogļskābes gāzi un ūdeni un pārvēršas par karbonātiem. Na- un K- karbonātiem ūdens šķīdumā no hidrolīzes ir baziska reakcija, bikarbonātiem gandrīz neitrāla. Karbonātions, CO_3'' , ir pazīstams tikai baziskā vidē.

Ūdenī šķīst tikai nātrijs, kalija un amonija karbonāti un bikarbonāti. Mazā daudzumā šķīst arī divvērtīgo metālu bikarbonāti. Gandrīz visu avotu ūdeņi satur magnēzija un kalcija, dažreiz arī dzelzs bikarbonātus. Tie rodas, kad ūdens, kas satur ogļskābi, tek caur kaļķakmens un dolomītu slāņiem:



Tādu ūdeni sauc par cietu ūdeni. Vēl viena cietā ūdens sastāvdaļa ir ģipsis, CaSO_4 . Cietā ūdenī neputo ziepes.

Analītiski karbonātionu atrod no pirmanalizes, izspiežot CO_2 no sāls ar kādu stipru skābi un uztverot to $\text{Ba}(\text{OH})_2$ vai $\text{Ca}(\text{OH})_2$ šķīdumā.



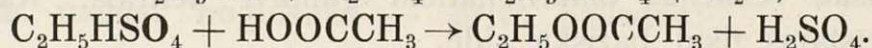
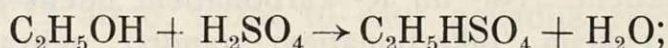
Šo reakciju mēdz izdarīt tā, ka stobriņā, kur attīstās CO_2 gāze, iebāž stikla irbuli ar $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pilienu galā: piliens saduļķojas. Bet laboratorijas gaisā parasti atrodas daudz CO_2 , kas var šo reakciju padarīt nedrošu. Tādēļ labāk ir to izdarīt atsevišķā aparātā, ko sastāda no 2 īsiem stobriņiem un divās vietās saliektas stikla caurules, kas izbāzta caur 2 aizbāžņiem. Vienā stobriņā ievieto apm. 2 cm^3 nofiltrēta dzidra $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Noslēdz šo stobriņu ar aizbāzni, kam sānos ir iegriezta rievīņa, pa kuņu var iziet gaiss. Otrā stobriņā ievieto sausu vai šķīdru analīzi, to aplej ar atšķ. HCl skābi un ātri savieno abus stobriņus ar saliekto cauruli. Gāzveidīgo CO_2 pārdzen no analīzes stobriņa reaģenta stobriņā, sildot uz degļa liesmas. Duļķes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ šķīdumā norāda uz CO_2 . Šo reakciju traucē SO_3'' un CN' ioni: tie arī rada duļķes.

146. §. Etiķskābe, CH_3COOH , un acetātiens, $\text{CH}_3\text{COO}'$. Tīra (ledus) etiķskābe ir cieta kristalliska viela, bez krāsas, ar asu smeldzošu smaku. K. p. 16° , v. p. 118° . Tā ir vidēji stipra skābe. No 4 H atomiem, kas atrodas molekulā, elektrolītiskā disociācijā atšķēļas tikai viens, tas, kuš ir saistīts karboksilgrupā $-\text{COOH}$. Anionu $\text{CH}_3\text{COO}'$ sauc par acetātienu. Etiķskābe un acetātiens ir ļoti izturīgi pret oksidētājiem: HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. c. spēcīgi oksidētāji to neoksidē. Ar to etiķskābe atšķīras no daudzām citām organiskām skābēm. Visas etiķskābes sālis labi šķīst ūdenī, grūtāk šķīst tikai CH_3COOAg un CH_3COOHg .

Acetātienam nav labu analītisku nogulsnēšanas reakciju. To atrod pēc smakas.

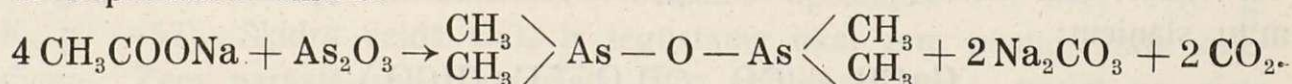
1*. **Sērskābe** koncentrēta un atšķaidīta izspiež etiķskābi no tās sālim: sajūtama etiķa smaka.

2*. **Spirts + konc. sērskābe** rada ar sausiem acetātiem etiķskābes etilesteri ar patīkamu smaržu.



etiķskābes etilesteris

3*. **Kakodila reakcija.** Sausi alkaliju acetāti, ja tos karsē ar arsenā trioksīdu, As_2O_3 , rada kakodiloksīdu: ļoti indīgu gaistošu vielu ar nepatīkamu smaku.

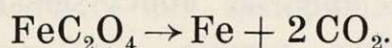


Šo reakciju izdara velkmes skapī ar mazu vielas daudzumu.

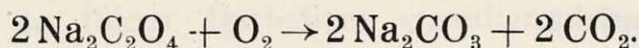
*) Ar * ir apzīmētas pierādīšanas reakcijas.

147. §. Skābeņskābe, $H_2C_2O_4$, un oksalātions, $C_2O_4^{2-}$. Bezūdens skābeņskābe ir balta kristalliska viela; sublimējas pie 150° . No ūdens šķīdumiem tā kristalizējas kā dihidrāts $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; k. p. 98° . Tā ir vidēji stipra skābe; izspiež no sālīm daudzas vājas un vidējas skābes, bet dažreiz arī stiprās minerālskābes, ja sāls katjons veido ar oksalātionu nogulsnes. $C_2O_4^{2-}$ rada sāļus ar visiem metālu kationiem. Trīsvērtīgie kationi Fe^{3+} , Al^{3+} un Cr^{3+} rada ar oksalātiem viegli šķīstošus kompleksus. Arī daži divvērtīgie kationi rada šķīstošus kompleksus ar Na^+ , K^+ un NH_4^+ oksalātiem. Ba^{2+} , Sr^{2+} un Ca^{2+} nogulsnējas ar $C_2O_4^{2-}$ ionu visos gadījumos kā vienkārši oksalāti. Etiķskābē, kas ir daudz vājāka nekā skābeņskābe, oksalāti nešķīst, ja tie nešķīst arī ūdenī.

Skābeņskābe viegli oksidējas par CO_2 , oksalāti par karbonātiem. Konc. sērskābe skābeņskābi un oksalātus saskalda par CO un CO_2 . $C_2O_4^{2-}$ ions ir diezgan spēcīgs reducētājs. Daudzu metālu oksalāti, ja tos karsē slēgtā telpā, reducējas līdz brīvam metālam, bet $C_2O_4^{2-}$ ions oksidējas par CO_2 .

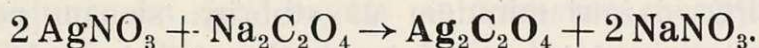


Karstumā, gaisam piekļūstot, oksalāti oksidējas par karbonātiem:

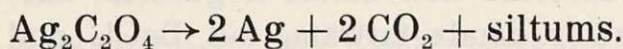


Reakcijas.

1. Sudraba nitrāts etiķskābā un neitrālā šķīdumā dod baltas kristalliskas nogulsnes.



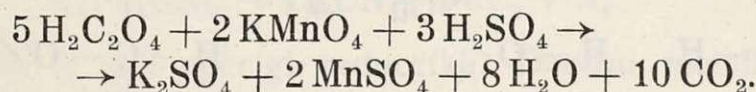
Sauss sudraba oksalāts ir eksplozīvs: no sitiena un karstuma tas sadalās ar sprādzienu:



2. $BaCl_2$ dod baltas nogulsnes BaC_2O_4 , kas grūti šķīst etiķskābē.

3*. $CaCl_2$ dod baltas nogulsnes CaC_2O_4 , kas nešķīst etiķskābē, bet šķīst atšķ. HNO_3 skābē.

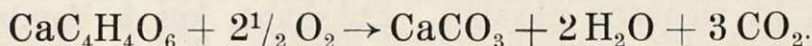
Tādu pašu reakciju dod F' ions. Lai tos atšķirtu vienu no otra, dabūtās nogulsnes nofiltrē, izmazgā un izšķīdina siltā atšķ. H_2SO_4 skābē. Šķīdumam pieliek 1—2 pilienus atšķ. $KMnO_4$ šķīduma un silda. Ja ir klāt $C_2O_4^{2-}$ ions, tad pirmie $KMnO_4$ pilieni atkrāsojas lēni, bet turpmākie ātri, līdz kamēr viss $C_2O_4^{2-}$ ir oksidēts par CO_2 .



Ja nogulsnēs būtu radušās no F' iona, tad $KMnO_4$ neatkrāsotos.

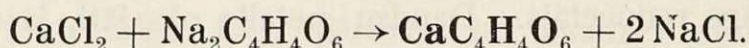
Skābeņskābi parasti meklē II kationu grupas filtrātā.

148. §. **Vīnskābe, $H_2C_4H_4O_6$, un tartrātions, $C_4H_4O_6''$.** Vīnskābe ir cieta kristalliska viela, bez krāsas; k. p. 168° . Tā sastopama dažādos augļos, sevišķi vīnogās, kā skāba kalija sāls $KHC_4H_4O_6$. Tā ir vidēja stipruma skābe. Elektrolitiskā disociācijā atskaldās tikai 2 H atomi: $H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons 2H^+ + C_4H_4O_6''$. Vīnskābes anionu sauc par tartrātionu. Ar dažu metālu hidroksīdiem tartrātions baziskā šķīdumā veido stabilus kompleksus, kas viegli šķīst ūdenī; tādi ir Cu-, Pb-, Al-, Cr- un Fe-kompleksi. Karstumā vīnskābe saskaldās; arī konc. sērskābe to pārorgļo: $H_2C_4H_4O_6 \rightarrow 3H_2O + CO_2 + CO + 2C$. Gaisā karsēti, tartrāti oksidējas par karbonātiem:



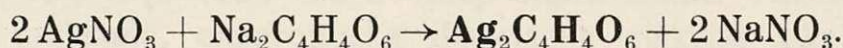
Reakcijas.

1*. **$CaCl_2$** neitrālos šķīdumos dod baltu kalcija tartrātu.



Ja dabūtās nogulsnes aplej ar konc. sērskābi un pasilda, tās kļūst brūnas (pārogļojas).

2*. **Sudraba nitrāts** neitrālā vidē dod baltas nogulsnes, kas šķīst etiķskābē un amonjākā.

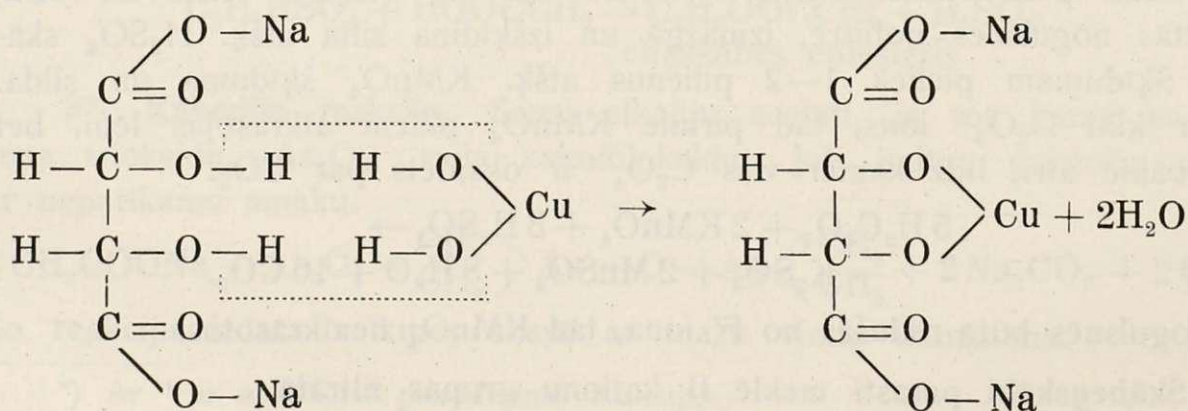


Nogulsnes izšķīdina amonjākā, izvairoties no NH_4OH pārākuma, šķīdumu ielej rūpīgi ar $NaOH$ sārmu izmazgātā stobriņā, stobriņu ieliek $60-70^\circ$ karstā ūdenī. Pēc dažām minūtēm uz stobriņa sienām parādās sudraba spogulis: tartrātions reducē Ag^+ ionu par metāllisku sudrabu.

Tādu pašu reakciju dod arī arsenītions, AsO_3''' .

3. **$BaCl_2$** neitrālā vidē dod baltas nogulsnes, kas diezgan grūti šķīst etiķskābē. Ja analizē ir daudz tartrāta, tad $BaCl_2$ dod tartrāta nogulsnes arī etiķskābā vidē. Tas jāņem vērā grupu reakcijās uz anioniem.

4*. Tartrātions kopā ar $NaOH$ sārmu izšķīdina **$Cu(OH)_2$** un rada t. s. Fehling'a šķīdumu koši zilā krāsā. Pieņem, ka vara hidroksīds te reaģē ar divām tartrātiona hidroksilgrupām.



Līdzīgā kārtā reaģē arī $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ un $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ar divām tartrātiona hidroksilgrupām.

Komplekso vara tartrātu var izmantot kā reakciju tartrātiona pierādīšanai. Analīzei (vēl labāk $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ nogulsnēm) pieliek NaOH un dažus pilienus CuSO_4 šķīduma, aukstu ilgi skalo un filtrē. Filtrāts ir zilā krāsā, ja klāt ir tartrātions. Ja krāsa ir vāji zilgana, tad filtrātu paskābina un pieliek tam dažus pilienus $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: brūna nokrāsa vai nogulsnes norāda uz tartrātionu.

Jāņem vērā, ka arī citas organiskās oksiskābes var dot līdzīgu reakciju, ja to izdara ar pirmanalīzi. Etiķskābe un skābeņskābe tādu reakciju nedod. Ammonija sāļi un arsenītions arī šķīdina vara hidroksīdu.

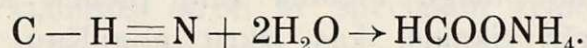
5. Kalija sāļi etiķskābā vidē dod baltu kalija bitartrātu, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Nogulsnes rodas tikai tad, ja tartrātiona ir daudz.

Cianūdeņraža skābe, HCN , un cianidi.

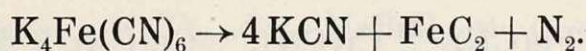
149. §. Dabā brīva HCN nav sastopama, bet savienojumos ar citām vielām tā ir atrodamā ķiršu, plūmju, aprikožu un citu kauliņaugu kauliņu kodolos.

Iegūst HCN no ūdenī šķīstošiem cianīdiem, tos sadalot ar atšķ. sērskābi un brīvo HCN atdestillējot.

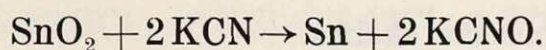
Īpašības. Brīva bezūdens HCN ir šķidrums bez krāsas ar raksturīgu rūgto mandeļu smaržu. Ļoti indīga. K. p. -13° , v. p. $+26^\circ$. Deg ar zilsarkanu liesmu un sadeg par H_2O , CO_2 un N_2 . HCN ir endotermisks savienojums un ļoti bagāts ar ķīmisko enerģiju. Brīvu skābi sauc arī par zilskābi. Ūdens šķīdumā HCN lēni sadalās: trīskārtējā saitiņa starp C un N pievieno ūdens ionus, rodas ammonija formiāts.



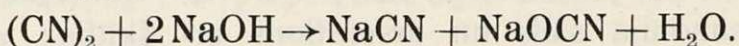
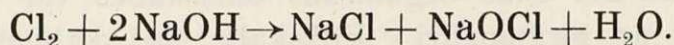
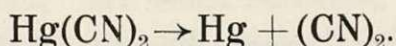
Šo reakciju veicina gaisma. Arī konc. sērskābe sadala HCN : rodas CO un ammonija ions; $\text{HCN} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}$. Ūdens šķīdumā HCN ir ļoti vāja skābe. Tās sāļi sauc par cianīdiem. Na^+ , K^+ un NH_4^+ sāļi viegli šķīst ūdenī. Ūdens šķīdumā sāļi ir stipri hidrolizētas, tādēļ to šķīdumi ož pēc rūgtām mandelēm. Ciansavienojumi rodas akmeņogļu sausā destillācijā kā kaitīgi piemaisījumi deggāzei. Tirot deggāzi, iegūst kalija ferrocianīdu, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; to sauc arī par dzelteno asins sāli. Ja to karsē slēgtā dzelzs tiģelī līdz sakušanai, rodas kalija cianīds, KCN .



Alkaliju cianīdi ir ļoti spēcīgi reducētāji. Daudzu metālu oksīdi, ja tos sakausē ar KCN slēgtā tiģelī, reducējas par brīvu metālu, bet cianīds oksidējas par cianātu.

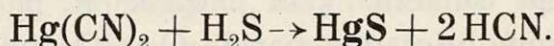


150. §. Dicians, $(\text{CN})_2$. Cianions CN' daudzās reakcijās ir līdzīgs halogenu Cl' , Br' un J' ioniem. Kā halogenu molekulas brīvā veidā sastāv no 2 atomiem, tāpat cianions CN' var veidot brīva ciana molekulu $(\text{CN})_2$ jeb $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, ko sauc arī par dicianu. Dicians ir gāze; k. p. -34° , v. p. -21° ; deg ar zilsarkanu liesmu. Tas ir tikpat indīgs kā zilskābe. Diezgan labi šķīst ūdenī. Dicianu iegūst, karsējot sausu dzīvsudraba cianidu. $(\text{CN})_2$ tāpat reaģē ar NaOH kā Cl_2 un Br_2 .



Na-cianids Na-cianāts

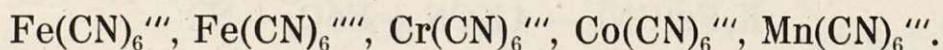
151. §. Vienkāršie cianidi. Labi pazīstami ir sārmu un sārmzemju metālu cianidi. Tie labi šķīst ūdenī, izņemot $\text{Ba}(\text{CN})_2$, kas šķīst mazā mērā. Šķīdumiem no hidrolīzes ir stipri baziska reakcija. No vienkāršajiem smago metālu cianīdiem ūdenī šķīst tikai $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Tas ir interesants tai ziņā, ka ūdens šķīdumā tas nav elektrolītiski disociēts. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ir tik stabils, ka stipras skābes to nesadala un neizspiež no tā HCN skābi; turpretī Hg'' ions atņem CN' ionus daudziem ļoti stabiliem kompleksiem cianīdiem. Sadalīt ūdens šķīdumā $\text{Hg}(\text{CN})_2$ var ar sērūdeņradi.



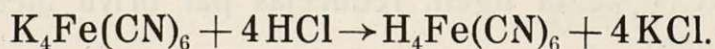
152. §. Kompleksie cianidi. Ar ķīmisko enerģiju bagātajam CN' ionam piemīt tik lielas kompleksu veidošanas spējas, kādu nav nevienam citam ionam. Ja kādai smagā metāla sāļij pieliek kalija cianidu, tad sākumā rodas vienkāršs cianīds, kas izkrīt nogulšņu veidā. Ja pieliek vēl vairāk cianīda, tad nogulsnes atkal izšķīst; rodas komplekss cianīds, kas labi šķīst ūdenī. Tādu kompleksu cianīdu ir ļoti daudz. Vieni no tiem ir pastāvīgi baziskā vidē, bet skābā atskalda HCN . Tādi ir $\text{Ag}(\text{CN})_2'$, $\text{Hg}(\text{CN})_4''$, $\text{Cu}(\text{CN})_4'''$, $\text{Cd}(\text{CN})_4''$, $\text{Au}(\text{CN})_4'$, $\text{Ni}(\text{CN})_4''$, $\text{Zn}(\text{CN})_4''$ u. c. Tie visi ir tādi, kas molekulā satur 4 vai mazāk CN' ionus.



Citi kompleksie cianīdi, kam grupā ir 6 CN' ioni, ir pastāvīgāki: stipras skābes tos nesadala vai sadala ļoti lēni. Tādi ir



Piem.,



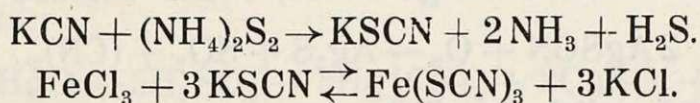
Te rodas brīvas kompleksas skābes.

153. §. Analitiski CN' ionu atrod:

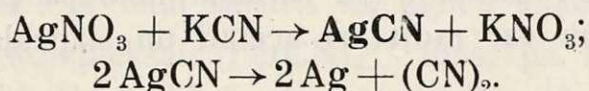
1*. Pēc smakas: viegli paskābināts analīzes šķīdums ož pēc rūgtajām mandeļēm, ja klāt ir kāds vienkāršs cianīds. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nesadalās un ir bez smakas:

2*. Pārvēršot cianīdu par ferrocianīdu. Mazai analīzes daļai pieliek dažus pilienus FeSO_4 un NaOH līdz baziskai reakcijai un labi saskalo. Tad pieliek dažus pilienus FeCl_3 , saskalo un paskābina, lai izšķīstu dzelzs hidroksīds. Zils šķīdums vai zilās nogulsnes norāda uz CN' ionu (155).

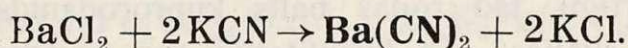
3*. Pārvēršot cianionu par rodanionu, SCN'. Analīzi karsē uz ūdens vannas ar dažiem pilieniem ammonija polisulfīda, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, līdz kamēr maisījums kļūst bez krāsas un viss sulfīds ir sadalījies. Tad analīzi viegli paskābina un reaģē ar FeCl_3 . Sarkana nokrāsa norāda uz CN' ionu.



4. AgNO_3 neitrālā vai vāji skābā vidē dod baltas pārslainas nogulsnes ($\text{Hg}(\text{CN})_2$ nedod), kas viegli šķīst ammonjakā. Ja nogulsnes nofiltrē un izkarsē, dabū brīvu sudrabu.



5. BaCl_2 vāji baziskā šķīdumā dod baltas nogulsnes, kas viegli šķīst etiķskābē.



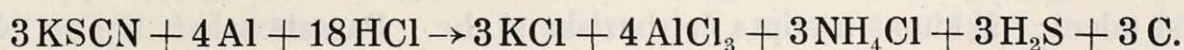
Kompleksos cianīdus atrod ar speciālām reakcijām, kas uzrāda visu kompleksu kopā ar centrālatomu.

154. §. Rodanūdeņraža skābe, HSCN, un rodanions, SCN'. Istabas temperatūrā rodanūdeņraža skābe ir gāze. Tā ir nepastāvīga un pārveidojas. Šķīst ūdenī; šķīdums ir stipra vienbaziska skābe.

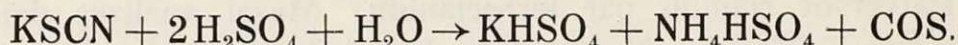
Rodanūdeņraža skābes sālis — rodanīdus iegūst no cianīdiem, tos sakausējot ar sēru.

Rodanīdi viegli šķīst ūdenī, izņemot sudraba, svina, vienvērtīgā tallija un vienvērtīgā vara rodanīdus; bet visi tie šķīst rodanīda pārākumā kā kompleksas sālis.

Spēcīgi oksidētāji: HNO_3 , Br_2 , NaBrO_3 u. c. oksidē rodaniona sēru par H_2SO_4 un oglekli par CO_2 . Reducētāji, piem., $\text{Zn} + \text{HCl}$ rada H_2S . Kvantitatīvi rodanīdi sadalās, ja tos vāra ar $\text{Al} + \text{HCl}$: rodas ammonija sāls, H_2S un C.

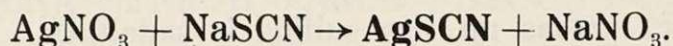


Sausi rodanīdi, ja tos karsē pašus par sevi, arī sadalās. KSCN karstumā, gaisam piekļūstot, oksidējas par sulfātu un cianātu, atdalot arī SO₂. Smaigo metālu rodanīdi karstumā rada metāla sulfīdu, CS₂, N₂ un (CN)₂. Karsta konc. H₂SO₄ skābe arī sadala sausus rodanīdus: rodas amonija sāls un oglekļa oksisulfīds COS, gāze, kas deg ar zilu liesmu.

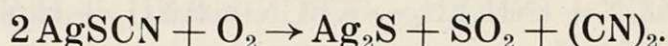


Reakcijas.

1. **AgNO₃** dod baltas bieziņveidīgas nogulsnes, kas nešķīst atšķ. HNO₃ skābē, grūti ammonjakā, bet viegli kalija cianīdā.



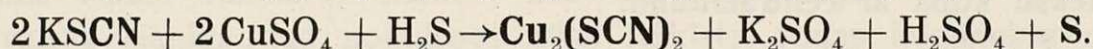
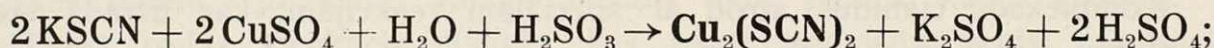
Ja sausu sudraba rodanīdu viegli karsē, rodas sudraba sulfīds:



Ja karsē stipri, pāri paliek metāllisks Ag.

2*. Trīsvērtīgās dzelzs sālis skābā šķīdumā dod sarkanu kā asins nokrāsu, kas pieder nedisociētām dzelzs rodanīdām, Fe(SCN)₃. Ja šķīdumam uzlej ēteri un saskalo, tad sarkanā nokrāsa pāriet ēterī. Sarkanu nokrāsu ar Fe^{III} ionu var radīt arī acetāti un slāpekļa oksīdi, bet tad tā nepāriet ēterī.

3. Divvērtīgās vara sālis dod melnas nogulsnes **Cu(SCN)₂** koncentrētos šķīdumos. Bet ja pieliek kādu reducētāju (H₂SO₃, H₂S), kas varu reducē par vienvērtīgu, tad rodas balts kuprorodanīds, **Cu₂(SCN)₂**, kas nešķīst atšķaidītās skābēs. Tā kvantitatīvi var nogulsnēt visu rodanīdu.



Ja reducēšanai lieto H₂S, tad vispirms jāpieliek CuSO₄ pārākumā, labi jāskalo un tad šķīdumā jāievada H₂S gāze, līdz kamēr melnās nogulsnes kļūst baltas un zilais šķīdums brūns; liek stāvēt 30 minūtes un filtrē. H₂S vispirms darbojas kā reducētājs un tad tikai kā nogulsnētājs. CuS zīmes (brūna nokrāsa) rāda, ka reducēšana ir pabeigta. Ar šo reakciju var atdalīt rodanionu no chloriona un bromiona.

155. §. **Ferrocianūdenražā skābe, H₄Fe(CN)₆, un ferrocianions, Fe(CN)₆^{'''}.**

Bezūdens skābe ir balta kristalliska viela, sausā gaisā pastāvīga. Mitrā gaisā, sevišķi paaugstinātā temperatūrā, gaisa skābeklis to oksidē; atdalās HCN, rodas ferriferrocianīds, un viela kļūst zila. H₄Fe(CN)₆ viegli šķīst ūdenī; šķīdums ir stipra četrbaziska skābe. Parastā sāls ir K₄Fe(CN)₆.

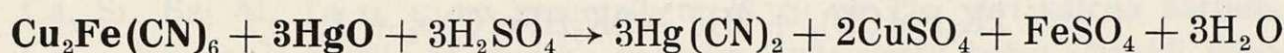
To iegūst kā blakus produktu deggāzes tīrīšanā. Laboratorijā mazā daudzumā to var iegūt, ja pie FeSO_4 , kam mazliet pielikts sārms, pielej KCN, līdz kamēr sākumā izkritušās nogulsnes atkal izšķīst.



Stipras minerālskābes ūdens šķīdumā pa daļai sadala komplekso ferrocianidu: šķīdums ož pēc HCN (rūgto mandeļu smarža). Atšķaidīta H_2SO_4 skābe karstumā pa daļai izspiež HCN skābi, bet konc. H_2SO_4 skābe karstumā sadala visus kompleksos cianidus:



Kompleksais $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ions saskaldās arī, ja to vāra ar HgO un atšķ. H_2SO_4 skābi:



Reakcija saprotama tā, ka Hg^{2+} ions, kas rodas skābā vidē, atņem kompleksam CN' ionus un saistās ar tiem nedisociētā $\text{Hg}(\text{CN})_2$ molekulā. Analīzes gaitā sadalīšana ar konc. H_2SO_4 ir parocīgāka, jo ar to CN' ions tiek iznīcināts, bet te tikai saistīts un paliek analīzē.

Sālis, ko veido kompleksais $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ions, pa lielākai daļai ir nešķīstošas. Ūdenī labi šķīst tikai sārmu metālu un sārmzemju metālu ferrocianīdi. Bet arī to starpā ir tādas, kas šķīst maz, proti, kad sāls ir ar diviem vai vairāk kationiem molekulā, piem., $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (šķīst 0,26%), $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,25%), $\text{MgK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,19%).

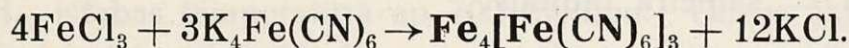
Oksidētāji skābā vidē oksidē ferrocianidus par ferricianīdiem.

Reakcijas.

156. §. 1*. AgNO_3 neitrālos un skābos šķīdumos dod baltu $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē un amonjakā, bet viegli šķīst kalija cianidā.

2*. CuSO_4 skābā šķīdumā dod brūnu kupriferrocianīdu, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

3*. FeCl_3 skābā šķīdumā dod zilu ferriferrocianīdu (Berlīnes zilumus):



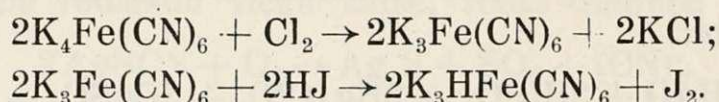
4. FeSO_4 (ja tas nesatur Fe^{3+} iona!) dod baltas nogulsnes $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vai $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, kas drīz vien kļūst zilās, oksidējoties no gaisa skābekļa.

5. ZnCl_2 skābā šķīdumā dod baltas nogulsnes $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.

157. §. Ferricianūdenņraža skābe, $H_3Fe(CN)_6$, un ferricianions, $Fe(CN)_6'''$.

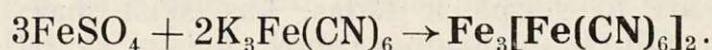
Brīvu skābi iegūst, ja aukstu piesātinātu $K_3Fe(CN)_6$ šķīdumu samaisa ar konc. HCl skābi. Tā ir cieta zilzaļa kristalliska viela, kas ūdenī šķīst ar brūnu nokrāsu. Ūdens šķīdums ir stipra trīsbaziska skābe. Karstumā brīva skābe viegli sadalās. Pret skābēm, bazēm un HgO šī skābe un tās sāļi izturas tāpat kā $H_4Fe(CN)_6$ un tās sāļi. Ūdenī šķīst sārmu un sārmzemju sāļi. Smago metālu sāļi nešķīst.

Iegūst ferricianidus, oksidējot ferrocianidus. Reakcija starp $FeCl_3$ un KCN rezultātu nedod. Ferrocianionā, $Fe(CN)_6''''$, Fe atoms ir divvērtīgs, bet ferricianionā, $Fe(CN)_6'''$, tas ir trīsvērtīgs. Tādēļ oksidētāji pārvērš $Fe(CN)_6''''$ par $Fe(CN)_6'''$, bet reducētāji darbojas pretējā virzienā.

**Reakcijas.**

1. $AgNO_3$ neitrālos un skābos šķīdumos dod sarkanbrūnu $Ag_3Fe(CN)_6$, kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē bet viegli šķīst ammonjakā un ciākalijā.

2*. $FeSO_4$ neitrālos un skābos šķīdumos dod zilās nogulsnes (Turnbula zilumu): ferrocianidu.



3. $FeCl_3$ nogulsnes nedod.

4. **Cinka sāļi**, reducētājiem (H_2SO_3 , H_2S) klātesot, nogulsnē baltu cinka **ferrocianidu**, kas nešķīst atšķaidītās skābēs. Ar šo reakciju atdala ferrocianidus un ferricianidus no halogenīdiem un nitrātiem.

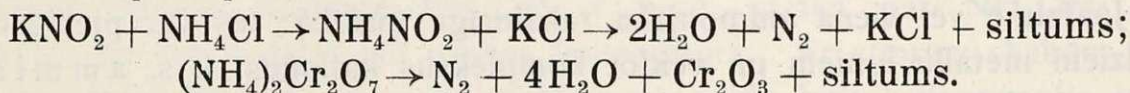
5. **Konc. H_2SO_4 skābe** karstumā sadala ferricianidus tāpat kā ferrocianidus.

Slāpekļis. N = 14,01.

Kārtības skaitlis 7. Vērtība $-III$, $+II$, $+III$, $+IV$ un $+V$. Simbols N no nitrogenium = salpetra radītājs.

158. §. Dabā slāpekļis pa lielākai daļai atrodas gaisā brīvā veidā, maisījumā ar skābekli, 78% pēc tilpuma un 75% pēc svara. Visi slāpekļa savienojumi satur vairāk ķīmiskās enerģijas nekā brīvs N_2 , tādēļ tie pamazām pārvēršas par brīvu slāpekli. Saistītā veidā slāpekļis atrodas Čīles salpetrī, $NaNO_3$, akmeņoglēs, kūdrā un dzīvajā dabā, kur tas ir olbaltumvielu nepieciešama sastāvdaļa.

Iegūst brīvu slāpekli: rūpniecības vajadzībām, destilējot šķidru gaisu; maisījumā ar ūdeņradi to iegūst no t. s. sūcamās gāzes (ģenerātorģāzes un ūdens gāzes maisījuma); mazā daudzumā laboratorijas vajadzībām slāpekli iegūst, karsējot kalija nitrīta un ammonija chlorīda maisījumu, vai ammonija dichromātu pašu par sevi.

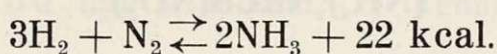


Izlieto slāpekli rūpniecībā ammonjaka un slāpekļskābes sinteizei.

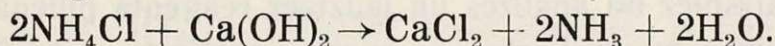
Īpašības. Inerta gāze bez krāsas un smakas. Normālos apstākļos 1 l sver 1,2505 g; k. p. -211° , v. p. -196° ; nedeg un neuztur degšanu. Brīvā veidā slāpekļis satur maz ķīmiskās enerģijas, tādēļ tieši tas savienojas tikai ar tādiem elementiem un savienojumiem, kas paši satur daudz ķīmiskās enerģijas. Tas savienojas un veido nitrīdus ar metalliem: Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ta u. c. un nemetalliem B, Si un H. Arī kalcija karbīds, CaC_2 , kas arī ir bagāts ar ķīmisko enerģiju, spēj saistīt brīvu slāpekli eksotermiskā reakcijā, pie kam rodas kalcija cianamīds, $\text{CaCN}_2 + \text{C}$. Brīvs slāpekļis savienojas arī ar brīvu skābekli, bet šī reakcija ir endotermiska un norit tikai ļoti augstā temperatūrā. Aplinkus ceļā var iegūt slāpekļa savienojumus ar halogēniem, bet šie savienojumi ir ārkārtīgi nepastāvīgi.

Savienojumi ar ūdeņradi ir ammonjaks, NH_3 , hidrazīns, N_2H_4 , un slāpekļūdeņraža skābe, HN_3 .

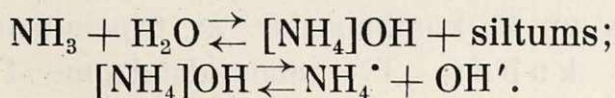
159. §. Ammonjaku, NH_3 , iegūst no akmeņoglēm sausā destillācijā, kur tas rodas kā blakus produkts degģāzes un koksa ražošanā. Lielā daudzumā to tagad iegūst arī sintētiski no ūdeņraža un gaisa slāpekļa. Abu elementu savienošanos veicina katalizātori Fe, Os u. c. un liels ārējais spiediens (65). Reakcija ir eksotermiska.



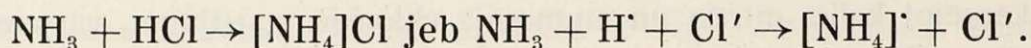
Laboratorijā mazā daudzumā ammonjaku iegūst no ammonija sālim, tās sadalot ar kādu negaistošu bazi:



Īpašības. Ammonjaks ir gāze bez krāsas, bet ar asu smaku. Normālos apstākļos 1 l sver 0,7717 g; k. p. -78° , v. p. -33° . Šķīst ūdenī vairāk nekā jebkuŗa cita gāze: pie 0° 1 tilpumā ūdens izšķīst ap 1200 tilpumu NH_3 , istabas temperatūrā ap 700 tilpumu. Ūdens šķīdumā NH_3 molekulai pievienojas vēl 1 H' ions, kas nāk no ūdens molekulas, un rodas komplekss $[\text{NH}_4]^+$, kam uz ārieni ir viens pozitīvs lādiņš; ārpusē paliek OH' ions, kas var atskaldīties; tādēļ ammonjaka šķīdums ūdenī ir bāze. Reakcija ir apģriezeniska: ja šķīdumu vāra, viss NH_3 atkal iziet gaisā.



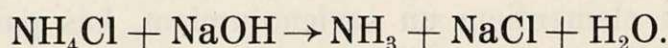
Kantainās iekavas, kas norāda, ka grupai NH_4^+ ir kompleksa uzbūve, parasti neraksta, lai gan tas būtu vēlams. Tāpat NH_3 pievieno sev H^+ ionu no skābēm un veido ammonija sālis.



Jāatzīmē vēl viena ammonjaka raksturīga īpašība: tas var pievienoties daudziem metālu ioniem un veidot kompleksus kationus, t. s. amminus jeb ammoniakātus: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ u. c.

Reakcijas. Ammonija ionu meklē no pirmanalizes.

1*. Stipras bāzes izspiež NH_3 no ammonija sālim.



Ja maisījumu (pirmanalīze + NaOH) karsē, atdalās NH_3 , ko sajūt pēc smakas. Mitrš sarkanā lakmusa papīrītis garaiņos kļūst zils; HgNO_3 papīrītis kļūst melns (269).

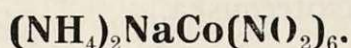
2*. Neslera reaģents, $\text{K}_2\text{HgJ}_4 + \text{KOH}$, sārmainos (!) šķīdumos dod brūnas nogulsnes vai brūnu nokrāsu. Ārkārtīgi jūtīga reakcija.



Šo reakciju traucē smago metālu kationi, kas ar reaģentu arī dod nogulsnes. Tādēļ reakciju izdara tā, ka NH_3 destillē no analīzes un garaiņus ielaiž reaģenta šķīdumā.

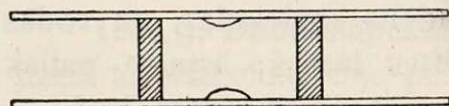
Ammonija ionam dažas nogulsnēšanas reakcijas ir kopējas ar K^+ ionu.

3. $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ etiķskābos šķīdumos dod dzeltenu



4*. Mikroreakcija ar chlorplatinātu vai tripelnitritu. Šīs reakcijas ir līdzīgas kalija reakcijām, tādēļ tās nevar izdarīt tieši ar analīzes pilienu, bet NH_3 iepriekš jāizspiež no analīzes un jāuztver reaģenta pilienā, lietojot divus priekšmeta stikliņus un no korķa vai gumijas izgrieztu riņķi (augstums apm. 3 mm, caurm. 8 mm). Analīzes pilienu vai sausu analīzi sajauc ar pilienu ļoti koncentrēta NaOH , uzliek riņķi un pārsedz ar otru stikliņu, kam apakšā karājas reaģenta piliens (17. zīm.): 10% -īgs $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ šķīdums, vai $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ šķīdums (265). NH_3 difundē no analīzes reaģenta pilienā bez sildīšanas. Pēc īsa brīža noņem virsējo stikliņu un apskata reaģenta pilienu mikroskopā.

Ar chlorplatinātu NH_4^+ veido citrondzeltenus oktaedrus un tā kombinācijas, ar tripelnitritu tumšbrūnus, gandrīz melnus kubus. Tveramais daudzums $1 \gamma \text{NH}_3$.



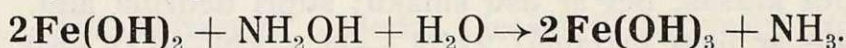
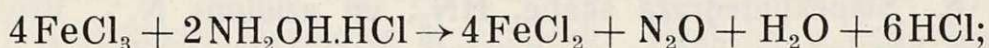
17. zīm.

Bet HClO_4 un H_2SiF_6 nogulsnes nedod (atšķirība no K^+ iona).

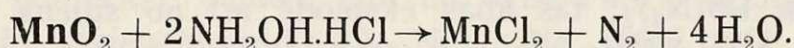
160. §. Hidroksilamins, NH_2OH , ir ammonjaks, kuŗā viens H atoms ir apmainīts pret hidroksilgrupu $-\text{OH}$.

Brīvs NH_2OH ir balta, kristalliska viela; k. p. 33° , v. p. 58° zem 26 mm spiediena. Ūdens šķīdumā NH_2OH ir bāze, vājāka par NH_4OH ; nav pastāvīgs un lēni sadalās jau istabas temperatūrā. Ar stiprām skābēm rada sālis un, tāpat kā NH_3 , pievienojot H^+ ionu, veido hidroksilammonija ionu: $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{NH}_3\text{OH}]^+$. Sālis $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ (pa laikam to raksta $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$), $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$ un $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$ ir pastāvīgas.

NH_2OH ir spēcīgs reducētājs, jo pats tas viegli oksidējas par N_2 , slāpekļa oksīdiem vai HNO_2 , atkarībā no apstākļiem. Ag^+ , Hg^{2+} un Au^{3+} ionus tas reducē līdz brīvam metallam, Cu^{2+} par Cu_2O (Fehling'a šķīdumā). Dažos gadījumos NH_2OH darbojas arī kā oksidētājs un tad tas pats reducējas par NH_3 . Raksturīga ir NH_2OH reakcija ar dzelzs sālim: skābā šķīdumā tas reducē Fe^{3+} ionu par Fe^{2+} ionu, bet baziskā vidē oksidē $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

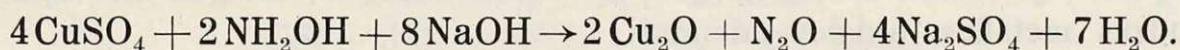


Turpreti mangana dioksīdu, MnO_2 , tiklab skābā kā baziskā vidē tas reducē par Mn^{2+} ionu un pārved atpakaļ šķīdumā.



Šo hidroksilamina īpašību izmanto analitiskā praksē dzelzs atdalīšanai no mangana.

Analitiski atrod hidroksilaminu: 1) Fehling'a šķīdums dod nogulsnes:

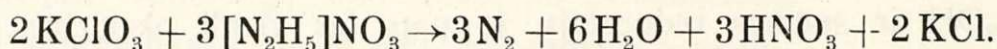


2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ar NH_3 un NH_2OH kļūst sarkans, ja tam pieliek dažus pilienus mangana sulfāta, MnSO_4 .

161. §. Hidrazins, N_2H_4 . Brīvā veidā hidrazins, N_2H_4 , ir šķidrums bez krāsas, bet ar īpatnēju smaku; k. p. $+1,4^\circ$, v. p. 114° . Ar ūdeni tas rada hidroksīdu: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{N}_2\text{H}_5]^+ + \text{OH}^-$. Ūdens šķīdumam ir vājas bāzes raksturs. Ar stiprām skābēm hidrazins rada divas sāļu rindas, atkarībā no tam, vai H^+ ions koordinējas pie vienas vai pie abām NH_2 -grupām, piem. $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ un $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$, $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{NO}_3$ un $[\text{N}_2\text{H}_6](\text{NO}_3)_2$ u. c. Atšķaidītas skābes veido vienbaziskās sālis. Parasti šo sāļu formulas raksta bez iekavām, piem., $\text{N}_2\text{H}_4.\text{HCl}$, un tad šādu formulu lasa: hidrazina hidrochlorīds.

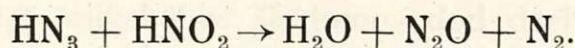
Ja raksta ar iekavām, tad ar to rāda, ka sāls ir atvasināta no amonija, $[\text{NH}_4]'$, iona; tādā gadījumā formulu $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ lasa: hidrazinija chlorids un $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$ ir hidrazinija dichlorids. Brīvs $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ karstumā sadalās par NH_3 , N_2 un H_2O ; sālis turpretī ir pastāvīgs līdz 300° .

Analitiskā praksē hidrazina sālis lieto kā spēcīgu reducētāju; pats tas oksidējas par N_2 molekulu. Šķīdumos tas nogulsnē Ag' , Hg'' un Au''' ionus brīvu metālu veidā; skābā vidē reducē Cu'' par Cu' , bet baziskā par metāllisku Cu . Savādā kārtā tādi spēcīgi oksidētāji kā ClO_3' , BrO_3' un JO_3' ioni pat karstumā nereaģē ar hidrazinu; bet ja pieliek CuO , kas darbojas kā katalizators, reakcija norit ļoti strauji jau istabas temperatūrā.



Raksturīga ir hidrazina reakcija ar slāpekļpaskābi, HNO_2 ; tā norit kvantitatīvi visatšķaidītākos šķīdumos: rodas slāpekļūdeņraža skābe, HN_3 , kas savukārt reaģē ar HNO_2 un to sadala. Galu galā visa HNO_2 (un arī visi slāpekļa oksīdi, izņemot N_2O) kvantitatīvi reducējas par N_2 un N_2O (168). Tādēļ hidrazina sālis lieto NO_2' iona un slāpekļa oksīdu iznīcināšanai.

162. §. Slāpekļūdeņraža skābe, HN_3 , un azidions N_3' . Brīva skābe ir šķīdums bez krāsas, bet ar asu smaku; stipri dedzina ādu. V. p. $+37^\circ$. Viegli eksplodē ar lielu brizanci: $2\text{HN}_3 \rightarrow \text{H}_2 + 3\text{N}_2 + 123 \text{ kcal}$. Šķīst ūdenī un alkoholā. Ūdens šķīdumā ir disociēta ap 1%. Sālis sauc par azīdiem. Tās ir pastāvīgas, bet no karstuma eksplodē, sevišķi sudraba azīds AgN_3 , un svina azīds, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$; tās abas eksplodē arī no sitiena. Laboratorijā azīdus (parasti NaN_3) lieto par reducētāju NO_2' iona iznīcināšanai. Reakcija ir kvantitatīva visatšķaidītākos šķīdumos.

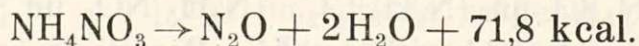


Spēcīgi reducētāji: H_2S , H in statu nascendi, HJ u. c. reducē HN_3 par NH_3 un N_2 . Brīva skābe, lai gan tā ir maz disociēta, diezgan labi šķīdina daudzus metālus, atdalot ūdeņradi.

Analitiski azidionu, N_3' , atrod, atdestillējot no paskābinātas analīzes HN_3 un uztverot to AgNO_3 šķīdumā: rodas baltas AgN_3 nogulsnes; vai arī CuSO_4 šķīdumā, tad rodas gļotainas tumšbrūnas $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ nogulsnes.

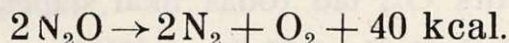
Savienojumi ar skābekli.

163. §. Slāpekļa oksīduls, slāpekļa (I)-oksīds, N_2O . To iegūst, karšējot amonija nitrātu virs 200° . Sadalīšanās reakcija ir eksotermiska.

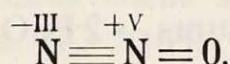


Tā ir gāze bez krāsas ar vieglu saldenu smaržu. Pie 0° un 3 atm. spiediena tā sašķīdinās. Nelielā daudzumā ieelpota, tā patīkami uzbudina

nervu sistemu, tādēļ to sauc arī par „jautrības gāzi“. Vienā tilp. ūdens šķīst 3 tilp. N_2O , bet šķīdumam nav skāba reakcija. Visas vielas, kas deg gaisā, vēl labāk deg arī N_2O atmosfērā. N_2O ir endotermisks, ar ķīmisko enerģiju bagāts savienojums. No elektriskās dzirksteles tas eksplodē ar liela troksni; šķidrums N_2O dažreiz eksplodē pats no sevis.

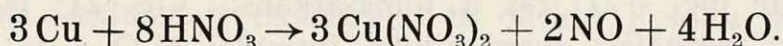


Pēc formulas abi N atomi molekulā iznāk +I-vienvērtīgi. Bet ir iespējama arī tāda formula, kurā viens N atoms ir negatīvi trīsvērtīgs, bet otrs pozitīvi piecvērtīgs, kādi tie ir amonija nitrātā:



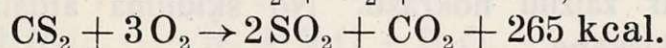
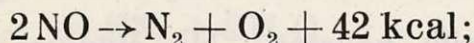
Tagad šo formulu uzskata par pareizāku.

164. §. Slāpekļa (II)-oksīds, slāpekļa oksīds, NO. To iegūst, reducējot slāpekļskābi ar vara skaidiņām.

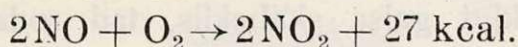


Rūpniecībā to iegūst, karsējot gaisu sevišķos elektriskos cepļos pāri 2500° . Tad slāpekļis savienojas ar skābekli. Reakcija ir endotermiska un apgriezeniska. Ātri atdzēsējot, izdodas „iesaldēt“ līdzsvaru (67) un saistīt ap 2% no sakarsētā slāpekļa par NO.

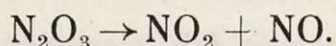
Īpašības. NO ir gāze bez krāsas. Udenī šķīst maz (ja no ūdens ir izdzīts viss skābeklis). Samērā labi tas šķīst $FeSO_4$ šķīdumā, kur veido brūnu nestabilu savienojumu $FeSO_4 \cdot NO$. Pie 1000° NO atkal sadalās. NO neuztur degšanu, jo skābekli tas sāk atdalīt tikai virs 900° ; bet ja degviela ir bagāta ar ķīmisko enerģiju un sadegot attīsta lielu karstumu, tad tā deg. Ja samaisa sēroglekļa CS_2 tvaiku ar NO un aizdedzina, tad maisījums sadeg ar lielu spožumu. Abas šīs vielas ir endotermiskas.



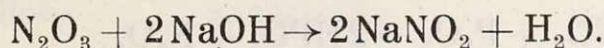
Zemākā temperatūrā ($<600^\circ$) NO pats pievieno gaisa skābekli eksotermiskā reakcijā un oksidējas par brūnu dioksīdu NO_2 .



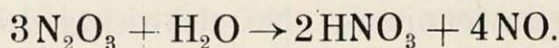
165. §. Slāpekļa trioksīds, slāpekļa (III)-oksīds, N_2O_3 . Istabas temperatūrā tas ir brūna gāze; pie -10° sabiezē par indigozilu šķīdumu, pie -102° sasalst. Jau zemās temperatūrās viegli sadalās:



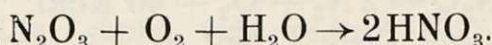
Šo gāzu maisījums pret stiprām bazēm izturas tā, it kā tās sastāvētu no tīra N_2O_3 : rodas nitrīti.



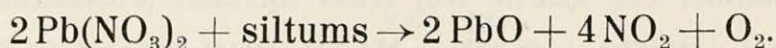
N_2O_3 šķīst arī tīrā ūdenī pie 0° ar iezilganu nokrāsu, bet no šķīduma atdalās NO; šķīdumā paliek slāpekļskābe, kas rodas no trioksīda disproporcionēšanās:



Bet ja ir klāt gaiss vai tīrs O_2 , tad rodas tikai slāpekļskābe:

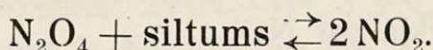


166. §. Slāpekļa dioksīds, NO_2 , un tetroksīds, slāpekļa (IV)-oksīds, N_2O_4 . Dioksīdu iegūst, termiski sadalot svina nitrātu.

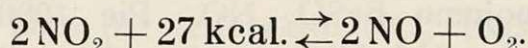


Garaiņus uztver U caurulē, kas tiek dzesēta ar ledu.

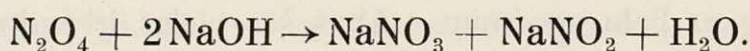
Īpašības. Pie -10° tas sasalst par baltu kristallisku masu. No -10° līdz $+21^\circ$ tas ir šķidrums, zemās temperatūrās iedzeltens, augstākās arvien tumšāks un pie $+21^\circ$ tas ir tumšsarkans. Virs 21° tā ir tumšsarkana gāze, kuņas īpatnējais svars atbilst formulai N_2O_4 . Ja temperatūra ceļas, īpatnējais svars pamazinās un pie 150° tas atbilst formulai NO_2 . Ja temperatūra krītas, notiek polimerizēšanās, un visas pārmaiņas norit pretēja kārtībā.



Ja temperatūra ceļas virs 200° , tad sāk atskaldīties skābeklis; pie 650° pastāv tikai NO.



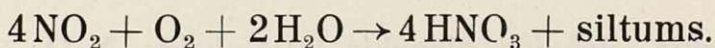
Stiprās bazēs NO_2 un N_2O_4 šķīst tā, it kā tie būtu slāpekļskābes un slāpekļpaskābes kopīgs anhidrīds: rodas nitrāts un nitrīts.



Ūdenī tie šķīst ar zaļzilu nokrāsu. No šķīduma atdalās NO, bet šķīdumā paliek slāpekļskābe.

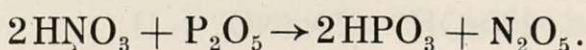


Ja šķīdumam var piekļūt gaisa skābeklis, tad rodas tikai slāpekļskābe:

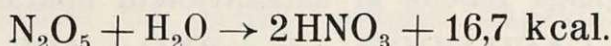


Slāpekļa dioksīds ir ļoti spēcīgs oksidētājs. Izšķīdināts konc. slāpekļskābē tas tai piešķir brūnu nokrāsu un lielas oksidēšanas spējas.

167. §. Slāpekļa pentoksīds jeb slāpekļskābes anhidrīds, N_2O_5 . To iegūst no slāpekļskābes, tai atņemot ūdeni ar fosfora pentoksīdu un maisījumu destillējot zem pamazināta spiediena istabas temperatūrā.

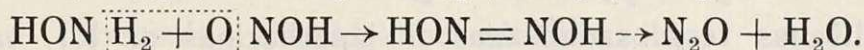
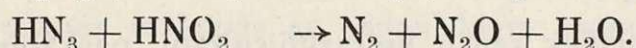
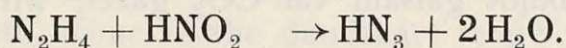
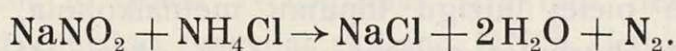


Tvaikus uztver ar ledu dzesināmā traukā. Destillāts sastāv no 2 slāņiem: virsējais oranžā krāsā ir slāpekļa pentoksids, bet apakšējais slāpekļskābe. To atšķir ar dalītāju piltuvi. Atdzesēts līdz 0° pentoksids pārvēršas par caurspīdīgiem kristalliemi, ar k. p. +29,5°. Gaisma to sadala, atskaldot skābekli. Viegli eksplodē. Ūdenī tas šķīst ar diezgan lielu siltuma atdalīšanos; rodas slāpekļskābe.



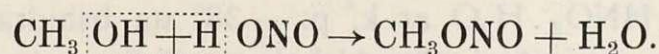
168. §. Slāpekļpaskābe, HNO₂, un nitrīts, NO₂'. Brīva paskābe ir pazīstama tikai stipri atšķaidītos ūdens šķīdumos, bet arī te tā sadalās: rodas slāpekļskābe un atdalās NO (165). Tā ir vidēja stipruma skābe. Sārmi un sārmezemju metālu nitrīti ūdens šķīdumā ir hidrolizēti un rāda bazisku reakciju. Rūpniecībā lieto kalija un nātrija nitrītus dažādās sintezēs. Šos nitrītus iegūst no nitrātiem, tos reducējot ar svinu vai oglekli. Visi nitrīti labi šķīst ūdenī, grūti šķīst tikai sudraba nitrīts, AgNO₂. Slāpekļpaskābe ūdens šķīdumā ir oksidētājs; tā oksidē J' ionu par J₂, Fe^{II} ionu par Fe^{III} ionu. Bet tā var būt arī reducētājs, jo citi spēcīgāki oksidētāji to oksidē par slāpekļskābi resp. par nitrātionu, NO₃'. Tādi ir skābā šķīdumā: permanganātions, MnO₄', dichromātions, Cr₂O₇'', bromātions, BrO₃', chlorātions, ClO₃', jodātions, JO₃'; to oksidē arī hipochlorītions, ClO', nātrija bikarbonāta, NaHCO₃, klatbūtē. Paši šie oksidētāji ioni tad reducējas par mangānoionu, Mn^{II}, chromiionu, Cr^{III}, brīvu Br₂, Cl₂, J₂ un Cl' ionu.

Nitrīts, NO₂', ar lielu tieksmi reaģē ar tādiem reducētājiem, kas satur slāpekli un rezultātā dod N₂ vai N₂O molekulu. Tādas vielas ir ammonija sālis, hidrazins, slāpekļūdeņraža skābe, hidroksilamins, urinviena.



slāpekļpaskābe

Otra NO₂' iona īpatība ir tā, ka vāji skābos šķīdumos tas ar ionu reakcijas ātrumu reaģē ar visiem vienvērtīgiem alkoholiem (t. i. tādiem, kuņu molekulā ir viena OH grupa) un rada esterus. Metil- un etilesteri istabas temperatūrā ir gāzveidīgas vielas, kas atdalās no analīzes šķīduma.



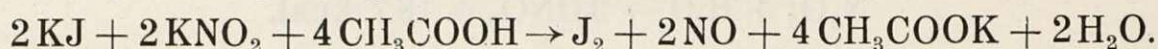
matilalkohols

metilesteris

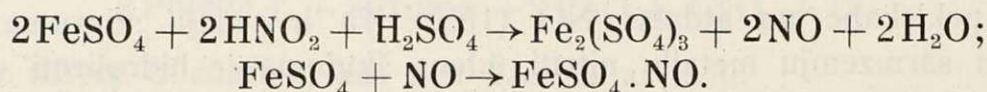
Nitrīona, NO_2' , reakcijas.

1. AgNO_3 neitrālos šķīdumos dod baltu AgNO_2 , kas viegli izšķīst skābēs un arī karstā ūdenī (1 : 300).

2*. KJ ar etiķskābi paskābinātā šķīdumā dod brīvu J_2 . Ja nitrīona ir maz, tad analīzei pieliek pilienu sēroglekļa CS_2 un saskalo. Atbrīvotais J_2 tad izšķīst sēroglekļa pilienā ar sarkanvioletu nokrāsu.



3*. FeSO_4 ar atšķ. H_2SO_4 skābi dod brūnu krāsojumu, kas rodas no nestabila savienojuma $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$.



Nitrātions šādu reakciju dod tikai tad, ja analīzi samaisa ar konc. sērskābi.

4*. **Mikroreakcija** ar sulfanilskābi, $\text{HSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, un α -naftilaminu, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$, (pēc Feigl'a). Reaģenti: 1) 0,1 g sulfanilskābes sildot izšķīdina 10 cm^3 -os 30% -īgas etiķskābes; 2) 0,03 g α -naftilamina uzvāra ar 7 cm^3 -iem ūdens, liek nostāties un dekantē no zili violetajām nogulsnēm. Dzidro bezkrāsas šķīdumu samaisa ar 3 cm^3 ledusetiķskābes.

Reakciju izdara uz baltas porcelāna plates. Neitrālu vai etiķskābu analīzes pilienu samaisa ar 1 pilienu sulfanilskābes un 1 pilienu α -naftilamina: sarkana nokrāsa norāda uz NO_2' ionu. NO_3' ions netraucē. Tveramais daudzums 0,01 γ ; robežkoncentrācija 1 : 500.000.

Atdalīšana no nitrātiona, NO_3' . Nitrītions, NO_2' , traucē dažas nitrātiona, NO_3' , reakcijas, tādēļ to atdala vai sadala. Atdalīšanu izdara ar metilalkoholu, CH_3OH , (a), sadalīšanu ar hidrazinijsulfātu, $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{HSO}_4$, (b).

a) Neitrālai analīzei pielej līdzīgu tilpumu metilalkohola, maisījumu paskābina un liek caur to burbuļot gaisam vai CO_2 gāzei, Metilalkohola pārākumu pēc tam iztvaicē.

b) Neitrālai analīzei pieliek sausu hidrazinijsulfātu, paskābina ar atšķ. sērskābi un uzvāra. Reakcijas sk. augstāk.

Pēc atdalīšanas resp. sadalīšanas ir jāpārlicinās ar KJ , vai reakcija ir pilnīga.

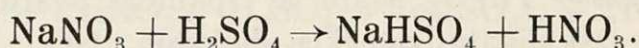
Slāpekļskābe, HNO_3 , un nitrātions, NO_3' .

169. §. **Īpašības.** Tīra slāpekļskābe ir šķidrums bez krāsas; gaisā kūp; verd pie 86° un sasilst pie -41° par baltiem kā sniegs kristalliem. Ir pazīstams monohidrāts $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ar k. p. -38° un trihidrāts $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ar k. p. $-18,5^\circ$. Ar ūdeni slāpekļskābe maisās visās attiecībās. Ja vāra atšķaidītu šķīdumu, tad tas koncentrējas, jo izgaist galvenā kārtā

var ap to brīvi kustēties, sauc par īsto jeb ionogēno formu. Pirmā struktūras formula ir vecā valenču formula, otrā jaunā koordinācijas formula. No tā ir redzams, ka abas šīs formulas ir derīgas, katra savā vietā. Konc. HNO_3 skābe tā tad satur galvenā kārtā pseidoskābi, bet atšķaidītā īsto skābi. Visi nitrāti ir atvasināti no īstās skābes, bet esterī no pseidoskābes.

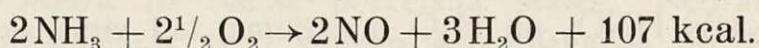
Tāda pseidoforma un īstā forma var būt arī citām skābēm, kas satur skābekli.

171. §. Iegūst slāpekļskābi no Čiles salpētra, NaNO_3 , to sadalot ar konc. sērskābi.



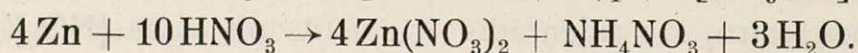
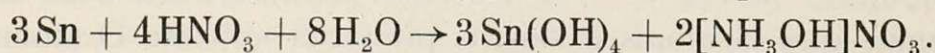
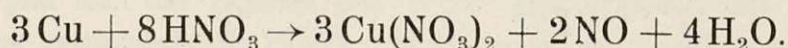
Lai nebūtu stipri jākarsē, uz 1 molu NaNO_3 ņem 1 molu H_2SO_4 ; tad paliek pāri nātrija bisulfāts, ko izlieto sodas fabrikas. Slāpekļskābes pārtvaicēšanu jaunākā laikā izdara zem pamazināta spiediena.

Otrs iegūšanas veids ir amonjaka, NH_3 , oksidēšana ar gaisa skābekli katalizātoriem klātesot. Par katalizātoriem lieto platīnu un dzelzi ar bismuta piemaisījumu. Oksidēšanas reakcija ir stipri eksotermiska, tādēļ aparāti, kuņos tā norit, jādzesē.



Kā blakus produkts rodas amonija nitrīts, NH_2NO_2 , un N_2 . Oksidēšanā iegūtais slāpekļa (II)-oksīds pazeminātā temperatūrā ar gaisa skābekli oksidējas tālāk par dioksīdu NO_2 un slāpekļskābi.

172. §. Slāpekļskābes ķīmiskā daba. Karsta konc. HNO_3 skābe ir spēcīgs oksidētājs. Nemetallus C, P, S, Se un Te tā oksidē līdz augstākai vērtību pakāpei, J par J_2O_5 . Tā iedarbojas uz visiem metalliem, izņemot Au, Ir, Pt un Ta. Koncentrēta skābe neoksidē arī Cr un Fe: tie pasīvējas (laikam pārklājas ar plānu oksīdu kārtiņu, kas tos aizsarga), bet atšķaidīta HNO_3 tos oksidē. Arī Al nešķīst aukstā skābē, bet karstā šķīst. Pati HNO_3 skābe pie tam reducējas. Ja oksidējamais metalls ir cēlaks par ūdeņradi (neizspiež ūdeņradi no skābes: Pd, Ag, Hg, Cu, Bi), tad rodas NO, kas ar gaisa skābekli rada brūnus tvaikus N_2O_4 ; bet ja oksidējamais metalls ir necēlaks par ūdeņradi (izspiež ūdeņradi no skābes: Zn, Fe, Ni, Co, Sn u. c.), tad HNO_3 reducēšanās produktos ir arī hidroksilamins, NH_2OH , un amonjaks, NH_3 . Ja NO_3' iona reducēšanu izdara baziskā vidē, tad vienmēr rodas amonjaks.



173. §. Autokatalīze. Ja metālus, kas ir cēlāki par ūdeņradi, vai to sulfidus oksidē ar aukstu vai karstu 2-normālu HNO_3 skābi, tad var novērot raksturīgu parādību; sākumā reakcija it kā nemaz nenorit, tad tā lēni sākas un spēji pieņemas ātrumā. To izskaidro ar slāpekļpaskābes un slāpekļa oksīdu katalītisko darbību. Tīrā atšķaidītā HNO_3 skābē šo katalizētāju piemaisījumu nav, bet tie rodas reakcijas gaitā. Oksidējamais metāls atņem HNO_3 molekulai vienu O atomu un reducē to par slāpekļpaskābi, HNO_2 , kuŗa saskaldās. HNO_2 un slāpekļa oksīdi pievienojas HNO_3 molekulām un katalizē to saskaldīšanos. Pieņem, ka te rodas kāds nestabils starpprodukts (varbūt $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5$?) ar lielām oksidētāja spējām. Ja slāpekļskābei jau iepriekš pieliek slāpekļa oksīdus, tad oksidēšanas reakcija ar metālu ir strauja jau no paša sākumā. Turpretī, ja HNO_3 skābē ievēd vielas, kas iznīcina HNO_2 un slāpekļa oksīdus, piem., NaN_3 vai N_2H_4 , tad oksidēšanas reakcija nenotiek stundām ilgi. Tādu reakciju, kuŗas gaitā rodas vielas, kas reakcijas ātrumu palielina, sauc par autokatalītisku.

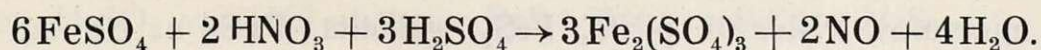
Tīra atšķaidīta (2 n) HNO_3 istabas temperatūrā neoksidē tādus spēcīgus reducētājus kā HJ, H_2S un H_2SO_3 , ko viegli oksidē citi oksidētāji. No tā var secināt, ka slāpekļskābe bez slāpekļa oksīdiem ir vājš oksidētājs.

174. §. Nitrātiona, NO_3' , reakcijas. Visi nitrāti labi šķīst ūdenī, tādēļ NO_3' iona atrašanai nav nevienas neorganiskas nogulsnešanas reakcijas. Visas NO_3' iona pierādīšanas reakcijas pamatojas uz tā reducēšanu. Nogulsnešanas reakciju dod kāda organiska viela „nitrons“; tā ir vāja organiska triazolbāze $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, kas vāji skābā vidē pievieno vienu molekulu HNO_3 un rada grūti šķīstošu (1 : 60000) sāli.

1*. Nitrona reaģents (1 g nitrona uz 10 cm^3 5%-īgas etiķskābes) rada analīzes šķīdumā, kas paskābināts ar dažiem pilieniem atšķ. sērskābes, baltas nogulsnes $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$.

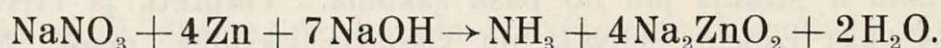
Šo reakciju traucē NO_2' , Br' , J' , CrO_4'' , ClO_3' , ClO_4' , SCN' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ un $\text{C}_2\text{O}_4''$ ioni; tie arī rada baltas nogulsnes.

2*. FeSO_4 + konc. H_2SO_4 skābe. Dažus cm^3 analīzes novārijuma ar sodu (pirms neitralizēšanas ar HNO_3 skābi!) paskābina ar atšķ. HCl skābi, tad samaisa ar konc. FeSO_4 šķīdumu un labi saskalo. Maisījumam uzmanīgi pielej konc. H_2SO_4 skābi, stobriņu turot ieslīpi, lai skābe tecētu gar stobriņa malu un sakrātos apakšā zem analīzes un ar to nesajauktos. Ja klāt ir nitrāts, tad starp abiem šķīdumiem rodas melns vai brūns riņķis.



NO ar vēl neoksidētu FeSO_4 rada nestabilu $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$. Šo reakciju traucē NO_2' , Br' , J' , ClO_3' , BrO_3' , JO_3' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, SCN' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ un $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$. Ja šie ioni ir klāt, tad vispirms aizden nitrītu ar metilalkoholu un atšķ. H_2SO_4 (168), tad reducē pārējos anionus ar H_2S un nogulsnē (pēc H_2S izdzišanas!) ar sudraba acetātu. Pēc tam meklē NO_3' ionu parastā kārtā.

3*. Zn-putekļi ar NaOH sārmu reducē NO_3' ionu par NH_3 . Analizējamo vielu vai tās anionu novārījumu sajauc ar NaOH sārmu lielā pārākumā. Ja klāt ir ammonija sālis, tad vāra, kamēr viss NH_3 ir izdzīts; tad pieliek Zn-putekļus un vāra atkal: ja klāt ir nitrāts, tad atdalās NH_3 , ko atrod parastā kārtā.



Nitrīti dod tādu pašu reakciju. NO_2' ionu atdala ar metilspirtu un atšķ. H_2SO_4 skābi. Bet arī citi anioni, kas satur slāpekli (SCN' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, CN'), var attīstīt NH_3 , ja tos vāra ar NaOH sārmu un Zn-putekļiem. Tos var nogulsnēt ar sudraba acetātu.

4*. Difenilamins, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, dod ar HNO_3 zilu nokrāsu. Difenilaminu (dažus kristallīnus) izšķīdina 1—2 cm^3 konc. H_2SO_4 skābes un šķīdumam piepilina ar etiķskābi neitralizētu anionu novārījumu. Šī reakcija ir ļoti jutīga, bet to dod visi oksidētāji. Bet tos var iepriekš reducēt, piesātinot paskābinātu analīzi ar H_2S vai pielejot H_2SO_3 .

5. Brucīna, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, šķīdums konc. sērskābē dod ar šķīdumu, kas satur tikai nitrāta zīmes, intensīvu sarkanu nokrāsu, kas vēlāk kļūst dzeltensarkana. Šo ārkārtīgi jutīgo reakciju lieto mazu nitrāta daudzumu kvantitatīvai noteikšanai, piem., dzeramā ūdenī; bet iepriekš jāpārlicinās, vai pašā sērskābē nav nitrāta zīmes. Brucīna šķīdums (0,02%) katreiz pagatavojams svaigs. Brucīns ir spēcīga inde. Līdzīgu reakciju dod nitrīti un chlorāti; tie iepriekš reducējami.

Mikroreakcija uz nitrātionu ir tā pati brucīna reakcija, izdarāma ar pilieniem uz baltas porcelāna plates. Tveramais daudzums 0,06 γ NO_3' , robežkoncentrācija 1:800000.

Sērs. S = 32,06.

Kārtības skaitlis 8. Vērtība —II, +IV un +VI.

175. §. Dabā sērs atrodams kā tīrradnis vulkāniskos apgabalos: Eiropā Sicīlijas salā vulkāna Etnas apkārtnē, Kaukazā, Japānā, Amerikā Luizianā un Teksasā (kur gan vulkānu nav). Saistītā veidā sērs atrodas sulfīdu minerālos, visbiežāk piritā, FeS_2 , galenitā, PbS , u. c.; tad sulfā-

tos ģipsī, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidritā, CaSO_4 , smagajā špatā, BaSO_4 , u. c. Dzīvajā dabā saistīts sērs atrodas olbaltumvielās. Gadā iegūst un izlieto ap 6.500.000 tonnu sēra, galvenā kārtā piritā veidā. Trīs ceturtdaļas no šā daudzuma iziet sērskābes ražošanai, pārējais kaučuka vulkānizēšanai un citām vajadzībām.

Īpašības. Ciets sērs ir trausls un viegli saberžams pulverī. Tas slikti vada siltumu un nevada elektrību. Sērs ir pazīstams vairākās allotropiskās modifikācijās. Rombiskā modifikācija jeb α -sērs ir pastāvīgs līdz 96° ; tā īp. sv. ir 2,06, k. p. 113° . Lielus kristallus var iegūt, ja sēru kristalizē no sēroglekļa, CS_2 , šķīduma. Monoklinā modifikācija jeb β -sērs ir pastāvīgs virs 96° ; tā īp. sv. ir 1,96, k. p. 119° . Lielus kristallus gaŗu adatu veidā var iegūt, ja sakausētam sēram ļauj lēni sacietēt virs 96° . Šķidrums sērs k. p. tuvumā ir gaišdzeltens, kustīgs (lais-tīgs) šķidrums. Ja sakausēta sēra temperatūru paaugstina, tad tas kļūst brūns, stīgrs, un pie 200° to vairs nevar izliet no trauka. Ja temperatūru paceļ vēl augstāk, tad nokrāsa kļūst vēl tumšāka, bet stīgrība pamazinās. Pie 445° sērs verd. Ja šķidru sēru, kas sakarsēts gandrīz līdz viršanas punktam, tievā strūklā izlej aukstā ūdenī, tad dabū t. s. amorfosēru. Tas ir mīksts, brūnā krāsā un elastīgs kā gumija. Tas nešķīst sērogleklī, CS_2 . Pēc dažām stundām amorfais sērs istabas temperatūrā pārvēršas par rombisko sēru.

Sēra molekula sēroglekļa šķīdumā ir S_8 . Arī sēra tvaiks viršanas punkta tuvumā sastāv no S_8 molekulām ar mazu S_6 molekulu piemaisījumu. Pie 800° sēra molekulas ir S_2 , bet pie 2000° tās saskaldās par atsevišķiem atomiem. Ja sēra tvaiku laiž lielā telpā, kur nav skābekļa, un tur atdzesē, tad rodas t. s. sēra ziedi, t. i. sērs smalku putekļu veidā. Sēra ziedi ar dažām īpašībām atšķiras no sasmalcināta sēra. Tie ir labs dezinfekcijas līdzeklis, laikam tādēļ, ka mazā daudzumā tie satur SO_2 .

Zem liela spiediena sērs jau istabas temperatūrā savienojas ar metalliem Pb, Sn, Sb, Bi, Cu, Cd, Zn, Fe un veido sulfidus. Karstumā sērs savienojas gandrīz ar visiem metalliem. Ar balto fosforu sērs savienojas ar sprādzienu un veido P_2S_3 vai P_2S_5 .

Sēru oksidē visi spēcīgi oksidētāji. Karsta konc. HNO_3 to pamazām oksidē par H_2SO_4 , tāpat Cl_2 un karaļūdens. Gaisā sērs aizdegas pie 250° un sadeg par SO_2 .

176. §. Sērūdeņradis, H_2S . Ar ūdeņradi sērs savienojas tieši 300° temperatūrā. Reakcija norit ļoti lēni, jo atdalītais siltuma daudzums ir mazs: $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 3 \text{ kcal}$. Parocīgāk ir iegūt H_2S no dzelzs sulfida, FeS , un H_2SO_4 vai HCl skābes: $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$.

Īpašības. Istabas temperatūrā H_2S ir gāze bez krāsas, ar riebīgu sapuvušu olu smaku; ļoti indīga. Normālos apstākļos 1 l sver 1,539 g. K. p. -83° , v. p. -60° . Gaisā deg ar zilganu liesmu un sadeg par H_2O un SO_2 . Udenī šķīst pie 15° 3 tilpumi 1 tilpumā ūdens. Šķīdumam ir vāji skāba reakcija. Skābos šķīdumos sērūdeņradis darbojas kā ļoti spēcīgs reducētājs; reducē pat konc. H_2SO_4 skābi par brīvu sēru un H_2O , bet nereducē atšķaidītu H_2SO_4 skābi. Ar sausu svina dioksīdu, PbO_2 , H_2S gāze tūlīt aizdegas. Ūdens šķīdumā, kuņā var iekļūt gaiss, H_2S oksidējas par brīvu S. Skābā vidē H_2S reducē visus kationus un anionus, kas var reducēties: $Fe(CN)_6^{3-}$ par $Fe(CN)_6^{4-}$, HNO_2 par NO , H_2O_2 par H_2O , $HClO_3$ par HCl , $HBrO_3$ par HBr , HJO_3 par HJ ; Fe^{3+} par Fe^{2+} . Pats H_2S pie tam oksidējas par S un H_2O . Baziskā vidē S^{2-} ions viegli oksidējas par SO_4^{2-} ionu.

Sulfidi ir H_2S skābes sāļi. Tos viegli var iegūt no sāļim, nogulsnējot kationu ar H_2S (S^{2-} ionu) skābā vai baziskā vidē. Udenī šķīst tikai sārnu metālu un ammonija sulfidi un sārmezju metālu hidrosulfidi. Cr_2S_3 un Al_2S_3 nav iegūstami ūdens šķīdumā, jo tie viegli hidrolizējas; tos iegūst tiešā sintezē, sakausējot sēru ar metālu.

Sulfidiona, S^{2-} , reakcijas.

1*. Sausu vai šķidru analīzi aplej ar puskoncentrētu (1:1) HCl skābi un maisījumu pasilda: atdalās H_2S gāze, ko pazīst pēc smakas; to var vēl sajūst, ja 700.000 daļās gaisa atrodas 1 daļa H_2S . Ja papīrīti, kas samērcēts svina acetātā, tur stobriņa galā, kur atdalās H_2S , papīrītis kļūst melns vai brūns.

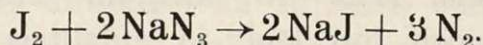
2*. **Nitroprusidnatrijs**, $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, baziskā vidē dod ar S^{2-} ionu sarkanviolētu nokrāsu.

3. Skābēs nešķīstošus sulfidus (HgS , As_2S_5 , Ag_2S) sajauc ar Zn putekļiem un aplej ar atšķ. HCl skābi: attīstās H_2S , ko atrod pēc smakas vai ar svina acetāta papīrīti.



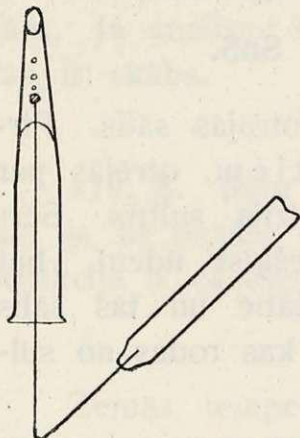
Visi citi savienojumi, kas satur sēru (rodanīdi, sulfīti, tiosulfāti u. c.), kā arī brīvs sērs, bet ne sulfāti, arī dod šādu reakciju.

4*. **Mikroreakcija**. Katalīze. Brīvs jods neiedarbojas uz azīdiem; bet ja ir klāt S^{2-} ions, tad notiek reakcija



Te S^{2-} ions darbojas kā katalizators. Reakciju izdara uz pulksteņa stikliņa. Reaģenta (3 g NaN_3 izšķīdina 100 cm^3 0,1 n J_2 šķīduma kalija

jodidā) pilienam pievieno analīzes pilienus: atdalās N_2 burbuļi. Reakcija labi izdodas arī ar cietu sulfīdu, ja reaģenta pilienus ievieto smailstobriņā, to apgriez ar smaili uz augšu (18. zīm.) un no apakšas ievada cietu analīzes graudiņu reaģentā: sīkie gāzes pūslīši sakrājas smailes augšgalā. Tveramais daudzums $0,3 \gamma Na_2S$, robežkoncentrācija 1:166000.



18. zīm.

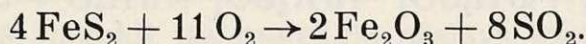
Šādu reakciju dod arī: rodanīdi, tiosulfāti, sulfosāļi un vispār visi savienojumi ar negatīvi divvērtīgu sēra atomu.

Sēra savienojumi ar skābekli.

Ar skābekli sērs veido divus oksīdus: sēra dioksīdu jeb sērpaskābes anhidrīdu, SO_2 , un sēra trioksīdu jeb sērskābes anhidrīdu, SO_3 . Šiem oksīdiem atbilst sērpaskābe un sērskābe.

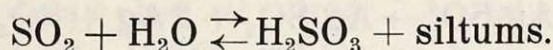
177. §. Sēra dioksīds, SO_2 , rodas, ja sadedzina sēru vai sulfīdus. Tā ir gāze bez krāsas, ar asu, elpu aizraujošu smaku; k. p. -73° , v. p. -10° . Normālos apstākļos 1 l sver 2,93 g. Brīva gāze darbojas antiseptiski; tā ir kaitīga arī lieliem organismiem. Ja gaisā ir 0,05% SO_2 , tad to vairs nevar ieelpot, 0,003% gaisā ilgākā laikā nokauj kokus, zāli, labību.

Rūpniecībā SO_2 iegūst, sadedzinot sēru vai piritu, FeS_2 . Laboratorijā mazā daudzumā to iegūst, reducējot karstu koncentrētu sērskābi ar Cu skaidiņām.



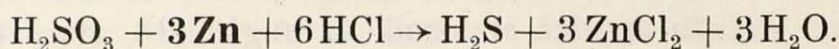
Izlieto SO_2 galvenā kārtā sērskābes ražošanai, audumu balināšanai: mitra SO_2 gāze ir labs balinātājs zīdam, vilnai, spalvām, salmiem. Celulozas rūpniecībā SO_2 gāzi, izšķīdinātu kaļķu pienā, lieto koksnes sadalīšanai: tanī izšķīst lignīns un citas inkrustācijas vielas, bet nešķīst celuloza. Laboratorijā lieto SO_2 , izšķīdinātu ūdenī, par reducētāju. Istabas temperatūrā 1 tilpumā ūdens šķīst 35 tilpumi SO_2 gāzes.

178. §. Sērpaskābe, H_2SO_3 , un sulfīti, SO_3 ''. SO_2 gāzes šķīdumu ūdenī sauc par sērpaskābi. Tā ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā kā vidēja stipruma skābe. Ja šķīdumu vāra, viss izšķīdušais SO_2 atkal izgaist.



Ūdens šķīdumā, ja tam var piekļūt gaiss, sērpaskābe pamazām oksidējas par sērskābi. Dažu metālu ioni (Cu^{++} , Co^{++}) šo procesu katalītiski paātrina. Ūdens šķīdums ir spējīgs reducēt gandrīz visus oksidētājus.

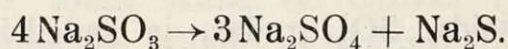
Savukārt citi spēcīgāki reducētāji, piem., $\text{Zn} + \text{HCl}$, reducē sērpaskābi par H_2S :



Tāpat darbojas konc. SnCl_2 šķīdums; tad nogulsņējas **SnS**.

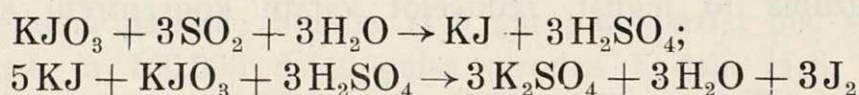
Sērpaskābe veido divas sāļu rindas: pirmējās un otrējās sālis. Pirmējās sālis sauc par bisulfītiem jeb hidrosulfītiem, otrējās par sulfītiem. NaHSO_3 ir natrija bisulfīts, Na_2SO_3 natrija sulfīts. Sārmu metālu un ammonija sālis šķīst ūdenī; citas nešķīst ūdenī, bet šķīst stiprās atšķaidītās minerālskābēs. Parasti sērpaskābe un tās sālis satur ne tikai sulfītionu, SO_3'' , bet arī sulfātionu, SO_4'' , kas rodas no sulfītiona oksidēšanās ar gaisa skābekli.

Ja sausus sulfītus karsē tā, ka tiem nevar piekļūt gaiss, tad tie saskaldās par sulfīdu un sulfātu:

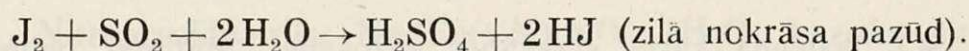


Sulfītiona, SO_3'' , reakcijas.

1*. **Stipras minerālskābes** no visiem sulfītiem izspiež SO_2 , ko sajūt pēc smakas. Jodāta stērķeļu papīritis no SO_2 kļūst zils, bet pēc ilgākas iedarbības zilā nokrāsa atkal pazūd, jo atbrīvotais J_2 reducējas par J' ionu.

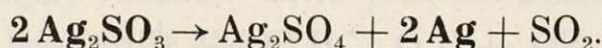


(stērķeles krāsojas zilas).

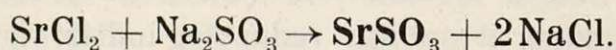


2*. **Nitroprusidnatrijs**, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (daži pilieni!) neitrālā šķīdumā dod iesarkanu nokrāsu, kas ar konc. ZnCl_2 vai ZnSO_4 kļūst intensīvāka. Ja pieliek vēl dažus pilienus $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ šķīduma, tad izkrīt sarkanas nogulsnes. Tiosulfāts šo reakciju nedod.

3. **Sudraba nitrāts** nogulsnē baltu sudraba sulfītu Ag_2SO_3 , kas nešķīst atšķ. etiķskābē. Karstumā nogulsnes pa daļai reducējas par brīvu Ag metālu un kļūst pelēkas, bet daļa sulfīta oksidējas par sulfātu. No šķīduma atdalās SO_2 , ko sajūt pēc smakas.

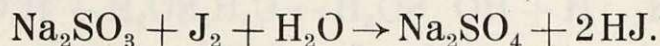


4*. **Stroncija chlorīds** neitrālā šķīdumā nogulsnē baltu kristallisku stroncija sulfītu (atšķirība no tiosulfāta).

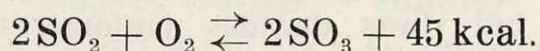


5. **Barija chlorids** neitrālā šķīdumā nogulsnē baltu barija sulfītu, kas grūti šķīst etiķskābē.

6. **Joda šķīdums** zaudē savu nokrāsu: sulfīts oksidējas par sulfātu. Ja analīzes šķīdums pirms tam ir bijis neitrāls, tad pēc oksidēšanas tas ir skābs.



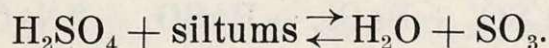
179. §. **Sēra trioksids jeb sērskābes anhidrīds, SO₃**, rodas no dioksīda, ja to oksidē ar skābekli, katalizātoram (Pt putekļi, Fe₂O₃) klātesot. Reakcija ir eksotermiska un apgriezeniska.



Zemās temperatūrās līdzsvars pārbīdās uz labo pusi, bet reakcijas ātrums arī katalizātoram klātesot ir tik mazs, ka to nevar praktiski izmantot. Tādēļ strādā augstākās temperatūrās. Ja par katalizātoru lieto platīna putekļus, tad reakcija norit ap 380° ar gandrīz 100%-īgu iznākumu; ja par katalizātoru ir Fe₂O₃, tad ir jāstrādā pie 700°, un tad izdodas oksidēt tikai 70% no teoretiskā daudzuma. Vēl augstākās temperatūrās iznākums ir vēl mazāks. SO₃ lieto galvenā kārtā kūpošās, t. s. Nordhausenas sērskābes un ķīmiski tīras sērskābes ražošanai. Šādu sērskābes ražošanas veidu sauc par kontaktpaņēmienu.

Sēra trioksids istabas temperatūrā ir šķīdra viela bez krāsas, kas sacietē pie +17° un verd pie +46°. Ja klāt ir mitruma zīmes, tad SO₃ polimerizējas par (SO₃)_x. Šī viela ir baltu pavedienu veidā ar zīda spīdumu un augstāku kušanas punktu. Ap 50° šī polimerizētā viela sublimējas, un gāzveidīgā stāvoklī tās molekulu sastāvs atkal ir SO₃. SO₃ šķīst konc. sērskābē; tad rodas kūpošā Nordhausenas sērskābe, ko tirdzniecībā sauc arī par „oleumu“ tās eļļainā izskata dēļ. Oleums ar 45% lieka SO₃ ir cieta viela, kas kūst pie +35°. Tā sastāvs atbilst formulai H₂S₂O₇, un to sauc arī par pirosērskābi.

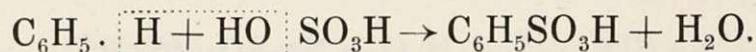
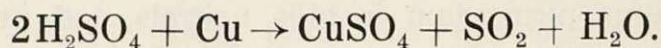
180. §. **Sērskābe, H₂SO₄**, ir dzidrs, eļļains šķidrums ar īp. sv. 1,84; tā sasilst pie +10° un verd pie +338°, pa daļai termiski disociējoties:



Ar ūdeni tā jaucas visās attiecībās un ar lielu siltuma atdališanos. Ja ūdeni lej konc. sērskābē, tad no liela karstuma ūdens pa daļai izgaro un izšļakstās kopā ar skābi un var radīt nelaiemes gadījumus. Tādēļ vienmēr skābi lej ūdenī, bet ne otrādi. Ar ūdeni sērskābe rada vairākus hidratātus: dihidrātu, H₂SO₄·2H₂O, ar k. p. +8° un tetrahidrātu, H₂SO₄·4H₂O, ar k. p. -40°.

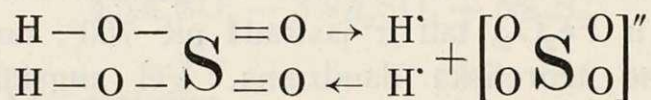
Ķīmiskā ziņā konc. H₂SO₄ izturas citādi nekā atšķaidīta. Konc. skābe karstumā ir diezgan spēcīgs oksidētājs. Tā oksidē metālus, kas cē-

lāki par ūdeņradi, brīvu sēru, oglekli un citus reducētājus, un pati reducējas par $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ar aromatiskiem ogļūdeņražiem tā reaģē tā, it kā tās sastāvā būtu OH grupa.



benzols sērskābe benzolsulfoskābe

Turpretī atšķaidīta sērskābe ir ļoti pastāvīga. Ūdens šķīdumā to nespēj reducēt visspēcīgākie reducētāji. Tas izskaidrojams ar to, ka sērskābes molekula var būt divās dažādās tautomerās formās ar dažādu ķīmiskās enerģijas saturu. Ja koncentrētu skābi atšķaida ar ūdeni, tad atdalās daudz siltuma, t. i. izklīst ķīmiskā enerģija un reizē ar to mainās daudzas raksturīgas īpašības. Pieņem, ka koncentrētai skābei ir pseidoforma, bet atšķaidītai īstās skābes forma (170).



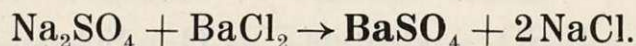
koncentrēta skābe atšķaidīta skābe
(pseudoskābe) (īstā skābe)

Šo uzskatu vēl pastiprina tas apstākļi, ka konc. H_2SO_4 vāji vada elektrību (nav disociēta), bet atšķaidīta vada ļoti labi.

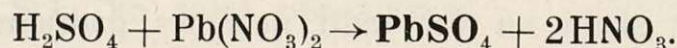
Sērskābe rada divas sāļu rindas. Pirmējās sālis jeb bisulfāti, piem., KHSO_4 , ūdens šķīdumā rāda stipri skābu reakciju; otrējās sālis jeb normālie sulfāti ar kationiem no stiprām bazēm, piem., K_2SO_4 , rāda neitrālu reakciju, bet ar kationiem no vājām un vidējām bazēm, skābu reakciju, piem., ZnSO_4 .

181. §. Sulfationa, SO_4'' , reakcijas.

1*. **Barija chlorids** skābos šķīdumos dod baltas kristalliskas nogulsnes, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.



2*. **Svina acetāts vai nitrāts** skābos šķīdumos dod baltas kristalliskas nogulsnes, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.

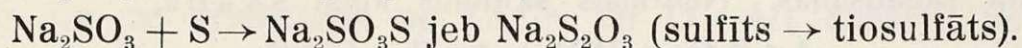
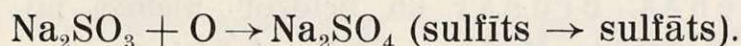


3*. **Heparreakcija** pozitīva (atšķirība no SiF_6'' iona).

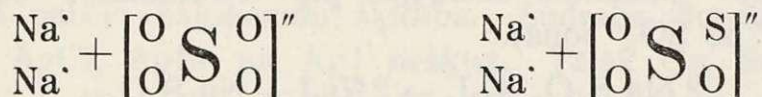
4. **Mikroķīmiski SO_4'' ionu noteic $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veidā.** Vāji skābā analīzes pilienā uz priekšmeta stikliņa ievada CaCl_2 pilienu un maisījumu koncentrē uz mikrodegļa, līdz kamēr gar piliena malām sāk parādīties

kristalli; tos aplūko mikroskopā: tievas gaņas adatas, visvairāk gar pi-
liena malām, no stipri skābiem šķīdumiem un platāki kristalli ar no-
šķeltu vai iešķeltu galu no mazāk skābiem šķīdumiem. Daudz Na un
K padara reakciju nejutīgu; trīsvērtīgiem kationiem un H_3BO_3 klātesot
rodas kroplās kristallu formas. Tveramais daudzums $0,6 \gamma SO_4''$; robež-
koncentrācija 1 : 1660.

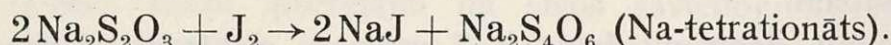
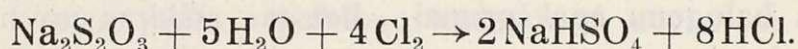
182. §. Tiosulfācija, S_2O_3'' . Tiosulfāti rodas, ja sulfītus vāra ar
sasmalcinātu sēru. Tā ir oksidēšanas reakcija, līdzīga tai, ja sulfītus ok-
sidē ar skābekli.



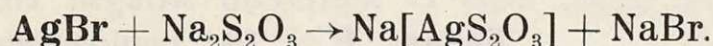
Tādēļ tiosulfāta molekulas struktūra ir līdzīga sulfāta struktūrai. Tio-
sulfātu var iedomāties atvasinātu no sulfāta, apmainot vienu O atomu
pret S atomu.



No struktūras formulas ir redzams, ka tiosulfāta molekulā abi S
atomi nav vienādi: viens no tiem ir centrālatoms un pozitīvi sešvērtīgs;
otrs aizņem viena skābekļa atoma vietu un ir negatīvi divvērtīgs. Brīva
tiosērskābe, kā visas sulfoskābes, nav pastāvīga arī ūdens šķīdumā; tā
sadalās par SO_2 , H_2O un S; bet dažas tās sāļi ir pastāvīgas. Paras-
tākā sāļi ir nātrija tiosulfāts, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Tiosulfāts ir spēcīgs re-
ducētājs. Atkarībā no oksidētāja īpašībām tas oksidējas par sulfātu vai
tetracionātu.



Tiosulfāts viegli saista brīvu chloru, tādēļ balināšanas technikā to
lieto par antichloru, kas pēc balināšanas izņem no audekla šķiedrām
pēdējās chlora atliekas. Otra raksturīga tiosulfāta īpašība ir, ka tas vieg-
li šķīdina visas sudraba sāļi, izņemot tikai Ag_2S , un veido ar tām kom-
pleksus, kas viegli šķīst ūdenī.

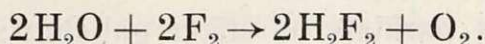


Tādēļ to lieto fotografijā pēc negatīva attīstīšanas par nostiprinātāju (fik-
sāžu), kas izšķīdina vēl nesadalīto $AgBr$ un padara filmu nejutīgu pret
gaismu.

Tiosulfāti diezgan viegli šķīst ūdenī. Mazāk šķīst Pb-, Ba- un Ag-
tiosulfāti.

Iegūšana. Brīvu F var iegūt tikai elektrolītiski, elektrolizējot bezūdens H_2F_2 skābi vai sakausētu KHF_2 sāli platīna, vara vai sudraba traukos ar grafīta anodu.

Īpašības. Brīvā veidā fluors ir dzeltenzaļa gāze. Šķidrums un ciets fluors ir dzeltenā krāsā. Fluors ir visnegatīvākais elements, jo tas izspiež visus citus negatīvos elementus no to savienojumiem. Udenim tas atņem ūdeņradi un atbrīvo skābekli.



Ar ūdeņradi fluors savienojas viszemākās temperatūrās. Istabas temperatūrā tas savienojas gandrīz ar visiem metalliem un nemetalliem, izņemot tikai Pb, Cu un cēlmetallus un Cl, N un O. Arī dimantu un stipri izkarsētu mākslīgo grafītu fluors saēd tik lēni, ka tos var uzskatīt par pastāvīgiem. No citiem halogēniem fluors atšķiras ar to, ka fluors nerada sāļus ar skābekļa starpniecību un vispār nerada savienojumus, kur tas būtu ar pozitīvām vērtībām. Arī fluora sāļu — fluorīdu šķīdība ūdenī ir otrāda nekā pārējo halogēnīdu šķīdība. Sudraba fluorīds, AgF , viegli šķīst, turpretī $AgCl$, $AgBr$ un AgI nešķīst. Tālāk Ca, Sr, Ba, Cu, Cd, Al, Fe, Ni, Co, Mn, Mg, Li un Na fluorīdi nešķīst ūdenī vai šķīst ļoti maz, turpretī to pašu metālu sāļus ar citiem halogēniem ūdenī šķīst ļoti viegli.

185. §. Fluorūdeņradis, H_2F_2 . To iegūst no kalcija fluorīda, to karsējot ar konc. sērskābi. Istabas temperatūrā H_2F_2 ir gāze vai šķidrums bez krāsas; k. p. -94° , v. p. $+20^\circ$. Ja temperatūra ir 32° , tad molekulas sastāvs ir H_2F_2 , bet jau pie 80° tas ir HF. Ūdenī H_2F_2 šķīst katrā daudzumā; ūdens šķīdumu sauc par fluorūdeņraža skābi. Atšķirībā no citām halogēnūdeņraža skābēm tā ir vidēji disociēta skābe (39). H_2F_2 skābei piemīt izcilas īpašības, kādas nav nevienam citam savienojumam: tā šķīdina stiklu, porcelānu un visus savienojumus, kas satur SiO_2 . Tādēļ to iegūst vara traukos un uzglabā speciālos kaučuka balonos. Izlieto H_2F_2 un fluorīdus ķīmiskā analizē SiO_2 aizdzīšanai no analizējamās vielas SiF_4 gāzes veidā (221), tālāk, gravēšanai uz stikla un dezinficēšanai. Brīvas skābes vietā var lietot arī tās sāļus, vislabāk bifluorīdus NH_4HF_2 un KHF_2 kopā ar sērskābi.

Fluorionam, F' , piemīt īpašība daudzās skābēs un sāļos apmainīties ar skābekli: viena negatīvi divvērtīga O vietā stājas 2 F' ioni. Tad rodas kompleksi savienojumi.

H_2SiO_3 silicijskābe,	H_2SiF_6 heksafluorsilicijskābe,
HBO_2 metaborskābe,	HF_4 tetrafluorborskābe,
H_2TiO_3 titānskābe,	H_2TiF_6 heksafluortitānskābe,
H_2SnO_3 alvskābe,	H_2SnF_6 heksafluoralvskābe,
Na_3AlO_3 Na-alumināts,	Na_3AlF_6 Na-heksafluoralumināts (kriolīts).

Vispār F' ionam piemīt lielas kompleksēšanās spējas; tas redzams jau tai apstākļi, ka H_2F_2 molekula ir divkāršota un no H_2F_2 skābes atvasinās divas sāļu rindas: fluorīdi un bifluorīdi.

186. §. Reakcijas.

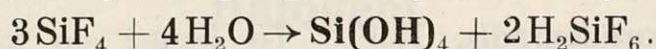
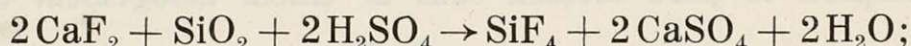
1*. Sausu vai šķidru analīzi samaisa ar konc. sērskābi un karsē: stobriņa sienas virs šķīduma kļūst blāvas. Vēl labāk reakcija izdodas, ja to izdara svina tiģelī, kas pārklāts ar stikla gabaliņu: stikls kļūst blāvs.

2. **Barija chlorīds** dod baltas nogulsnes BaF_2 , kas grūti šķīst etiķskābē, bet samērā viegli šķīst HNO_3 skābē. Ja nogulsnes ilgāku laiku ir stāvējušas, tad tās grūti šķīst arī HNO_3 skābē.

3. **$AgNO_3$ nedod** nogulsnes.

4*. **$CaCl_2$** dod baltas gļotainas nogulsnes, kas nešķīst etiķskābē, bet šķīst atšķaidītā HNO_3 skābē.

5*. **SiO_2 + konc. H_2SO_4** . Svina tiģelī sausu pirmanalīzi samaisa ar SiO_2 (sasmalcinātām smiltīm), saslapina ar konc. H_2SO_4 un karsē: atdalās gāze SiF_4 , kas saduļķo ūdens pilienu, ja to tur virs reaģējošā maisījuma, tam nepieskaroties.



Pēdējā reakcija norit ūdens pilienā stikla irbuļa galā: heksafluorsilicijskābe, H_2SiF_6 , izšķīst ūdens pilienā, bet kramskābe, $Si(OH)_4$ (patiesībā $SiO_2 \cdot xH_2O$!), pārklāj pilienu ar baltu plēvi.

6. **Mikroreakcija Na_2SiF_6 vai $BaSiF_6$ veidā.** Neitralizētu analīzes pilienu iztvaicē sausu mazā Pt vai Pb tiģelī, sauso atlikumu apber ar smalku SiO_2 un saslapina ar 2 pilieniem konc. sērskābes. Tiģeli sasilda, līdz sāk parādīties garaiņi, un aplāj ar priekšmeta stikliņu, kam apakšā piliens atšķ. HCl ar mazu NaCl kristalliņu, un atstāj 15 sekundes. SiF_4 gāze kondensējas HCl pilienā un veido mazas sešstūrainas plāksnītes vai rozetes Na_2SiF_6 , ko aplūko mikroskopā. NaCl vietā var ņemt arī $BaCl_2$: tad rodas kristalli taisnu stabiņu vai vītola lapu veidā (ja daudz F'), bet tad jāasilda vājāk, lai pilienā neiekļūtu H_2SO_4 garaiņi. Reakcija ne katreiz izdodas, tādēļ jāatkārto vairāk reizes.

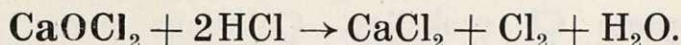
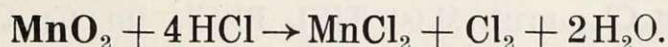
Fluorīdi traucē slapjās analīzes gaitu (110). Tādēļ tos sadala jau pirmanalīzē, karsējot to ar konc. sērskābi.

Chlors. Cl = 35,46.

Kārtības skaitlis 17. Vērtība $-I, +I, +III, +V, +VII$. K. p. -102° , v. p. -38° .

187. §. Dabā chlors atrodas tikai saistītā veidā galvenā kārtā jūras ūdenī kā NaCl, MgCl₂, un minerālos, kas izkristalizējušies jūram izžūstot; tādi ir akmenssāls, NaCl, silvins, KCl, karnalīts, KCl·MgCl₂·6H₂O u. c.

Chloru iegūst galvenā kārtā kā blakus produktu, elektrolizējot KCl un NaCl, kur galvenais produkts ir NaOH un KOH. Laboratorijā mazā daudzumā chloru iegūst no konc. HCl skābes un MnO₂ vai no chlorkaļķiem un HCl skābes. Abos gadījumos atbrīvojas tikai puse no reaģējošā chlora.

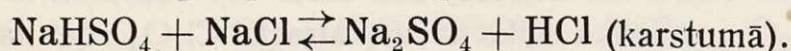
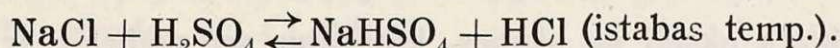


Laboratorijās tagad plaši lieto arī rūpniecībā ražoto chloru, ko laiž tirgū šķidrā veidā zem spiediena tērauda balonos. Sausš gāzveidīgs un šķidrš chlors tēraudu nesaēd. Chloru izlieto kā ļoti spēcīgu oksidētāju galvenā kārtā balināšanas procesos.

Īpašības. Chlors ir dzeltenzaļa gāze ar raksturīgu, elpu aizraujošu smaku. Istabas temperatūrā tas sašķidrīnās zem 6 atm. spiediena par dzeltenzaļu šķidrumu. Šķīst ūdenī pie 20° 3 tilp. vienā tilp. ūdens. Tādu šķīdumu laboratorijā lieto par oksidētāju. Zemā temperatūrā no chlorūdens kristalizējas hidrāts Cl₂·8H₂O, kas ir gandrīz bez krāsas.

Ķīmiskā ziņā chlors pieder pie visenerģiskākākiem elementiem, tikai fluors un skābeklis to dažā ziņā pārspēj. Mitrš chlors savienojas ar visiem metalliem un nemetalliem, izņemot tantalu, fluoru, skābekli un slāpekli. Ar ūdeņradi tiešā saules gaismā tas savienojas ar sprādzienu, ja abu gāzu tilpumu attiecības ir kā 1:1. Visos šos savienojumos, ko rada brīvs chlors, iedarbojoties uz kādu citu elementu, chlors ir negatīvi vienvērtīgs.

188. §. Chlorūdeņradis, HCl. To iegūst, karsējot NaCl ar konc. sērskābi. Viens H atoms sērskābē apmainās jau istabas temperatūrā, bet otrs tikai karstumā. Reakcija norit pēc dinamiskā līdzsvara principa: mazāk gaistošā viela (sērskābe) izspiež no savienojuma vairāk gaistošo (HCl), kas aiziet no līdzsvara sfēras.



Reakcija norit no kreisās uz labo pusi, ja HCl ļauj aizplūst.

HCl ir gāze bez krāsas ar asu smaku. K. p. —111°, v. p. —85°. Normālos apstākļos 1 l sveķ 1,639 g. Šķīst ūdenī pie 0° vienā tilpumā ūdens ap 500 tilp. HCl gāzes. Šķīdumu sauc par chlorūdeņraža jeb sāl-skābi. Tā ir ļoti stipra skābe. Pilnīgi sausa HCl gāze nav skābe un lakmusa krāsu nemaina. Piesātināts ar HCl gāzi, ūdens pie 15° satur apm. 40%; šķīduma īp. sv. tad ir 1,20. Parastā konc. HCl skābe ir ar

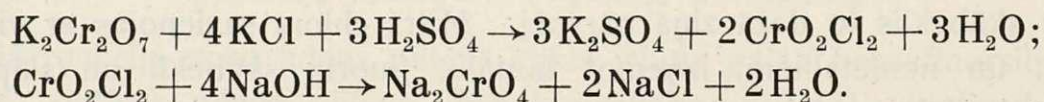
ip. sv. 1,18 un satur 36% HCl. Ja HCl skābi pārtvaicē, tad atlikumā paliek skābe, kas pārtvaicējas pie 110° un satur 20% HCl. Ja pārtvaicē stiprāku skābi, tad sākumā aiziet vairāk HCl, bet ja pārtvaicē vājāku skābi, tad sākumā aiziet vairāk ūdens: atlikumā katrreiz paliek skābe ar 20% HCl, kas pārtvaicējas ar nemainīgu sastāvu. HCl skābe ir labākais šķīdinātājs visiem metālu oksīdiem (izņemot Ag₂O un Hg₂O) un arī visiem tiem metāliem, kas skābēs šķīst ar H₂ atdalīšanos.

Chlorūdeņraža skābes sāļi **chlorīdi** pa lielākai daļai viegli šķīst ūdenī. Nešķīst AgCl, Hg₂Cl₂; grūti šķīst TiCl, PbCl₂ un Cu₂Cl₂.

189. §. Chloriona Cl' reakcijas. Chlorions parasti pāriet analīzes novārijumā ar sodu. Tikai tad, ja analīzē ir klāt arī Ag' ions, Cl' ions var arī nebūt analīzes novārijumā ar sodu.

1*. **Sudraba nitrāts.** dod baltas biežpienveidīgas nogulsnes, kas nešķīst HNO₃ skābē, bet viegli izšķīst ammonjakā. Sal. Ag reakcijas (279).

2*. K₂Cr₂O₇ + konc. H₂SO₄ ar sausiem chlorīdiem rada chromilchlorīdu, CrO₂Cl₂, ko ar destillēšanu var atdalīt (v. p. 120°) no pārējām vielām. Garaiņus uztver NaOH šķīdumā, kuņā pēc tam meklē CrO₄" ionu (ne Cl' ionu, jo pārdestillējas arī HBr un HJ u. c. gaistošas vielas). Gais-tošs chroma savienojums rodas tikai tad, ja ir klāt Cl' ions. Bromīdi un jodīdi šādu reakciju nedod.



Ja chlorions ir saistīts pie Ag' vai Hg', tad reakcija neizdodas.

3. **Svina acetāts** dod baltas nogulsnes PbCl₂, kas izšķīst karstā ūdenī.

4. **Merkuronitrāts** dod baltas nogulsnes, kas nešķīst atšķaid. HNO₃ skābē.

Visas šīs reakcijas, izņemot (2*), dod arī Br', J' SCN' u. c. IV anionu grupas anioni vai traucē tās.

5*. **Mikroreakcija ar Pt(SO₄)₂ un K₂SO₄.** Sk. 205.

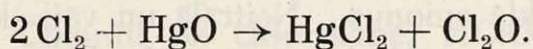
190. §. Chlora oksīdi un skābes, kas satur arī skābekli. Ir pazīstami Cl₂O, ClO₂ un Cl₂O₇; jaunākā laikā ir vēl atrasts Cl₂O₆, bet tas vēl maz izpētīts. Visi chlora oksīdi ir endotermiski savienojumi un bagāti ar ķīmisko enerģiju. Tie ir nepastāvīgi: mazliet paaugstinātā temperatūrā tie sadalās ar sprādzienu. Tādēļ tos nevar iegūt tiešā sintezē, oksidējot chloru ar skābekli; tos iegūst aplinkus ceļā, sadalot tādus savienojumus, kas jau ir bagāti ar ķīmisko enerģiju, vai arī ar t. s. sajūgtām reakcijām. Tā sauc reakciju pāri, kur divas reakcijas norit kopā; viena no tām ir eksotermiska, otra endotermiska un endotermiskā dabū tai nepieciešamo ķīmisko enerģiju no eksotermiskās reakcijas.

No četrām chlora skābēm, kuŗu sastāvā ieiet skābeklis, tikai divām ir pazīstami arī šo skābju anhidridi; tie ir monoksids Cl_2O un heptoksids Cl_2O_7 . Visas šīs skābes iegūst aplinkus ceļā.

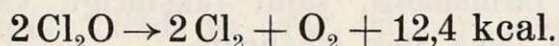
Skābes nosaukums;	anhidrids;	sāls un iona nosaukums.
HClO chlorapskābe,	Cl_2O ,	NaClO Na-hipochlorīts,
$[\text{HClO}_2]$ chlorpaskābe (ļoti nepastāvīga)	—	NaClO_2 Na-chlorīts,
HClO_3 chlorskābe	—	NaClO_3 Na-chlorāts,
HClO_4 chlorpārskābe	Cl_2O_7 ,	NaClO_4 Na-perchlorāts.

191. §. Chlora (I)-oksids, monoksids Cl_2O un chlorapskābe, HOCl .

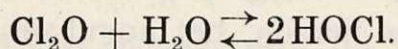
To iegūst sajūgtā reakcijā, iedarbojoties uz sausu dzīvsudraba oksīdu HgO ar gāzveidīgu chloru. Tad rodas HgCl_2 (eksotermiska reakcija) un Cl_2O (endotermiska reakcija).



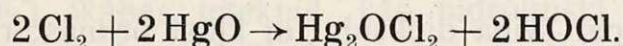
Cl_2O ir dzeltenbrūna gāze, kas pie $+4^\circ$ sašķīdrinās par brūnu šķīdumu. Viegli eksplodē un sadalās par Cl_2 un O_2 .



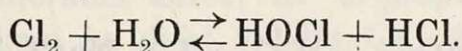
Ūdenī Cl_2O šķīst un rada chlorapskābi. Reakcija ir apgriezeniska, tādēļ šķīdums ož pēc Cl_2O .



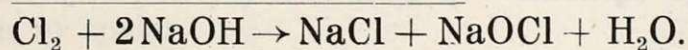
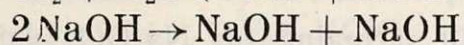
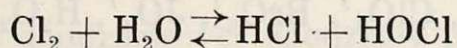
Chlorapskābi iegūst tāpat kā tās anhidridu, tikai tad HgO suspendē ūdenī, kuŗā ievada Cl_2 gāzi. Tad nogulsnēs paliek bazisks dzīvsudraba chlorīds, bet šķīdumā chlorapskābe.



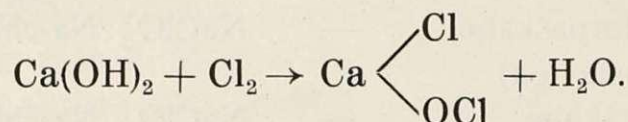
Chlorapskābe ir pazīstama tikai aukstā atšķaidītā ūdens šķīdumā. Paugstinātā temperatūrā tā viegli sadalās. Tā ir spēcīgs oksidētājs un balinātājs. Tās sāļi, hipochlorīti, kam arī piemīt lielas oksidēšanas un balināšanas spējas, lieto papīra un tekstilrūpniecībā. Mazā daudzumā chlorapskābe atrodas arī Cl_2 -ūdenī.



Reakcija ir apgriezeniska, jo HOCl kā spēcīgs oksidētājs oksidē HCl par Cl_2 . Šī pati reakcija kļūst vienpusīga, ja labajā pusē rakstītās vielas aiziet no līdzsvara sfēras. To panāk ar abu skābju neitralizēšanu: tad rodas reizē chlorīds un hipochlorīts.



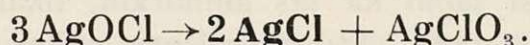
Tīra hipochlorīta vietā parasti lieto šādu chlorīda un hipochlorīta maisījumu, jo tā iegūšana ir ļoti vienkārša: piesātina bazi ar Cl_2 gāzi zemā temperatūrā. Rūpniecībā visvairāk lietotā sāls ir chlorkaļķi, kas satur chlorīdu un hipochlorītu vienā molekulā. Tos iegūst, piesātinot veldzētus (dzēstus) kaļķus ar Cl_2 gāzi zem 25° .



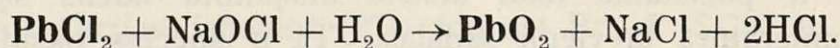
192. §. Hipochlorītiona, ClO' reakcijas. Hipochlorīti, sakarā ar to iegūšanas veidu, parasti satur arī chlorīdus. Tādēļ skābā vidē tāds maisījums atdala Cl_2 : $\text{ClO}' + \text{Cl}' + 2\text{H}' \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Visi hipochlorīti šķīst ūdenī. Ja analīze ir cieta, tad taisa ūdens izvilkumu. Ja tomēr lieto sodu kationu nogulsnešanai, tad jāizvairās no sildīšanas: labi saskalo un filtrē un filtrātā meklē anionus. Neitrālā un vāji skābā vidē hipochlorīti viegli disproportionējas par chlorīdiem un chlorātiem, ja temperatūra ceļas virs 25° .

1*. Paskābinot pirmanalīzi, sajūt raksturīgu Cl_2 vai Cl_2O smaku. Lakmusa papīrītis īsā laikā tiek izbalināts.

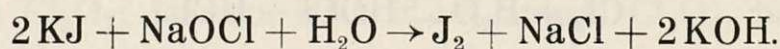
2. Sudraba nitrāts dod baltas nogulsnes AgCl , kas rodas no hipochlorītam piemaisītā Cl' iona. Svaigi pagatavots tīrs hipochlorīta šķīdums sākumā ar AgNO_3 nogulsnes nerada, bet nogulsnes rodas vēlāk no AgOCl disproportionēšanās.



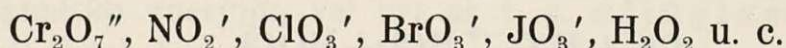
3*. Svina acetāts neitrālā šķīdumā dod baltas PbCl_2 nogulsnes, kas karstumā oksidējas par svina dioksīdu un kļūst brūnas; reizē ar to šķīdums kļūst skābs.



4*. Ja ar pilienu hipochlorīta saslapina cietu KJ graudiņu, tad pieliens kļūst brūns no atbrīvotā J_2 ; ja pieliek vēl stērķeļu šķīdumu, tad rodas zila nokrāsa.

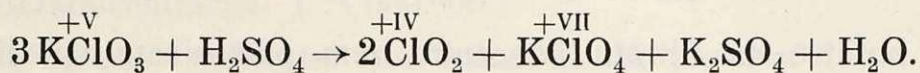


Baziskā vidē šī reakcija ir ļoti raksturīga ClO' ionam, jo citi oksidētāji, izņemot vienīgi ozonu, O_3 , (136), to nedod. Skābā vidē šī reakcija ir daudz jūtīgāka, bet tad to dod arī citi oksidētāji:

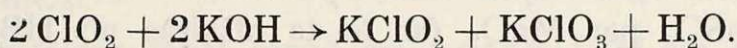


5. Indīgo šķīdums vāji sārmainā (ar Na_2CO_3 vai NH_4OH) vidē kļūst dzeltens.

193. §. **Chlordioksids, ClO_2** , rodas, ja ar konc. sērskābi sadala kalija chlorātu jeb Bertholet (Bertolē) sāli. Te +V-vērtīgais hlors disproporcionējas par +IV-vērtīgu un +VII-vērtīgu.

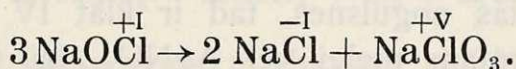


Tīrs chlordioksids viegli eksplodē, dažreiz bez kāda redzama cēloņa. Ista-bas temperatūrā ClO_2 ir sarkandzeltena gāzē; pie $+10^\circ$ tā sabiezē par smagu eļļainu šķīdumu iesarkanā krāsā un pie -78° kristalizējas. Šķīst ūdenī, bet ūdens šķīdums nav skābs. Bet ja to izšķīdina sārmos, tad +IV-vērtīgais hlors disproporcionējas par +III-vērtīgu un +V-vēr-tīgu: rodas chlorīti un chlorāti.

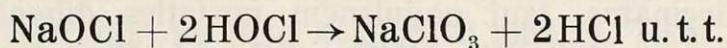


Chlorāti un chlorskābe, HClO_3 .

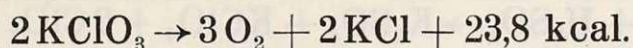
194. §. Chlorāti rodas no hipochlorītiem, ja tie disproporcionējas. Divi atomi +I-vērtīga chlora reducējas par -I-vērtīgiem un oksidē trešo atomu par +V-vērtīgu. Citādi to sauc arī par autoredukciju un autook-sidāciju.



Reakciju sekmē paaugstināta temperatūra un H^+ ionu koncentrācija (pH). Jo baziskāks ir šķīdums un jo zemāka ir temperatūra, jo lēnāk norit pārvēršanās reakcija. Neitrālā un vāji skābā šķīdumā hipochlorīti ļoti ātri pārvēršas par chlorīdiem un chlorātiem. Tādēļ pieņem, ka autooksi-dācija notiek HOCl skābes ietekmē, kas hidrolitiski atbrīvojas no hypo-chlorīta. Ja vide ir neitrāla vai vāji skāba, tad pārvēršanās ir pilnīga pie 60° .

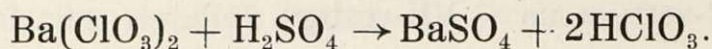


Visi chlorāti viegli šķīst ūdenī. Vismazāk šķīst KClO_3 : 6,6 g/100 cm^3 pie 18° . Ja sausus chlorātus karsē, tie disproporcionējas par chlorīdiem un perchlorātiem, pie kam pa daļai atdalās O_2 . Katalizātori MnO_2 , Co_2O_3 u. c. sekmē skābekļa atdalīšanos jau pie 200° . Chlorāti ir spēcīgi oksidētāji un bagāti ar ķīmisko enerģiju; ja klāt ir kāds reducētājs (ogleklis, putekļi, organiskas vielas, sērs), tad tie sadalās ar sprādzienu.



Atbrīvotās enerģijas daudzums vēl daudzkārt palielinās, ja atbrīvotais skā-beklis oksidē kādu citu vielu. Tādēļ KClO_3 mēdz piemaisīt spridzināmām vielām, lai palielinātu to spēku.

Chlorskābi, HClO_3 , iegūst no barija chlorāta, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, to sadalot ar ekvivalentu daudzumu H_2SO_4 skābes.



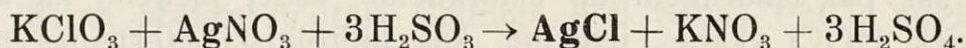
Nogulsnes nofiltrē un filtrātu koncentrē zem pamazināta spiediena zemā temperatūrā. Var iegūt šķīdumu, kas satur 40% HClO_3 . Bezūdens skābi nav izdevies iegūt. Arī 40%-īgs šķīdums pamazām sadalās par HClO_4 , ClO_2 , O_2 un HCl . Mazāk koncentrēti šķīdumi istabas temperatūrā nesadalās, tie ir bez krāsas un bez smakas. Sāļis — chlorāti istabas temperatūrā ir ļoti pastāvīgas un sāk atdalīt skābekli tikai virs 200° .

HClO_3 ir stipri disociēta skābe. Tā ir spēcīgs oksidētājs, bet ne tik spēcīgs kā HOCl . Reducētāji to reducē par HCl . Kopā ar HNO_3 , HClO_3 spēj oksidēt MnSO_4 par MnO_2 (ar to tā atšķiras no HBrO_3 un HJO_3). Indīgo šķīdumu HClO_3 atkrāso tikai skābā vidē, bet HOCl to atkrāso arī vāji baziskā vidē.

195. §. Chlorātiona, ClO_3' , reakcijas.

1. AgNO_3 un BaCl_2 nogulsnes nerada.

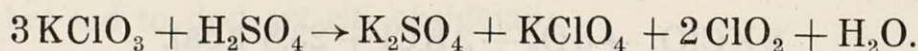
2*. $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$. Ar HNO_3 paskābinātam analīzes šķīdumam pieliek AgNO_3 . Ja rodas nogulsnes, tad ir klāt IV grupas anioni. Nogulsnes nofiltrē un filtrātam pielej vēl AgNO_3 , lai pārlicinātos, ka visi IV grupas anioni ir nogulsnēti. Tādā gadījumā pielej analīzei 1—2 ccm H_2SO_3 šķīduma. Ja klāt ir ClO_3' , tad tūlī rodas baltas nogulsnes AgCl , kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē, bet šķīst ammonjakā. H_2SO_3 reducē ClO_3' par Cl' .



Šo reakciju izdarot, jāņem vērā, ka arī H_2SO_3 dod baltas nogulsnes ar AgNO_3 , kas nešķīst etiķskābē un var neizšķīst arī ļoti atšķaidītā HNO_3 skābē. Lai pārlicinātos, ļauj nogulsnēm nostāties dibenā, šķīdumu dekantē un nogulsnēm uzlej atšķ. HNO_3 skābi: AgCl nešķīst, bet Ag_2SO_3 izšķīst.

H_2SO_3 vietā par reducētāju var ņemt $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$; tad ieteicams pēc ClO_3' reducēšanas vēl pieliet AgNO_3 .

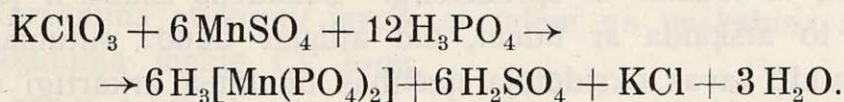
3. **Konc. H_2SO_4 skābe** sadala sausus chlorātus, pie kam rodas sarkan dzeltena gāze ClO_2 ar raksturīgu smaku, kas dažreiz atdalās ar sprādzieniem.



4. **Mikroreakcija.** Lēzenā porcelāna bļodiņā vai tīģeļa vāciņā analīzes pilienu samaisa ar pilienu konc. sīrupveidīgas fosforskābes un pilienu piesātināta mangana sulfāta šķīduma un viegli (ne līdz viršanai!)

uzsilda uz mikrodegļa. Tūlīn, vai atdziestot, no ClO_3' parādās violeta nokrāsa. Ja nokrāsa ir vāja, to var pastiprināt ar pilienu 1% difenilkarbāsida, $\text{CO} \cdot (\text{NH} \cdot \text{HNC}_6\text{H}_5)_2$, šķīduma alkoholā. Tveramais daudzums 0,05 γ ClO_3' , robežkoncentrācija 1 : 1 000 000.

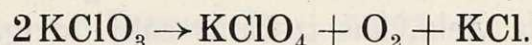
Violetā nokrāsa rodas no Mn^{II} oksidēšanas par Mn^{III} , kas ir ar lielu krāsainību un koncentrētā H_3PO_4 šķīdumā veido samērā pastāvīgu kompleksu anionu $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{III}$.



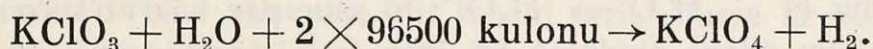
Atšķaidītā šķīdumā kompleksais anions sašķeļas un Mn^{III} disproporcionējas par Mn^{II} un MnO_2 .

Līdzīgos apstākļos tāpat reaģē arī persulfāti un perjodāti.

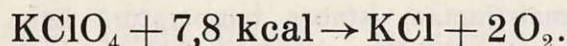
196. §. Perchlorāti un chlorpārskābe, HClO_4 . Perchlorāti rodas, ja chlorātus karsē bez katalizatora līdz temperatūrai, kurā tie kūst. Parasti lieto KClO_3 , kas kūst virs 350° . Šķidrā stāvoklī chlorāts atdala skābekli, kas pa daļai pievienojas vēl nesadalītam chlorātam un to oksidē par perchlorātu, pa daļai atdalās brīvā veidā.



Otrs perchlorātu iegūšanas veids ir chlorātu elektrolītiska oksidēšana koncentrētā, mazliet paskābinātā šķīdumā zem 25° . Skābeklis in statu nascendi, kas atdalās pie anoda, oksidē chlorātionu par perchlorātionu; pie katoda atdalās ūdeņradis.

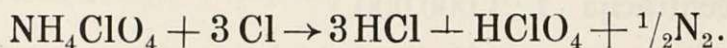
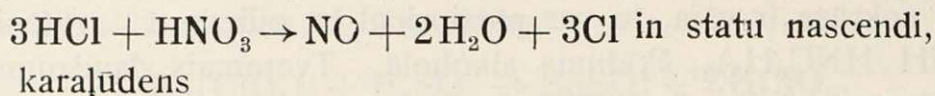
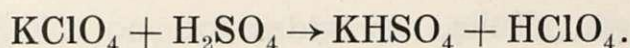


Perchlorāti ir vēl daudz stabilāki nekā chlorāti. Chlorāti ir endotermiski savienojumi; tie var eksplodēt no sitiena. Perchlorāti turpretī ir eksotermiski savienojumi; ūdens šķīdumā tos nereducē H in statu nascendi un citi spēcīgi reducētāji, ko lieto kvalitatīvā analizē. Tikai hiposulfīti, piem., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ un trīsvērtīgā titana sālis, piem., $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, spēj reducēt perchlorātionu par chlorionu. Ja karsē sausu KClO_4 , tad tas atskalda O_2 , bet šī sadalīšanās reakcija ir endotermiska.

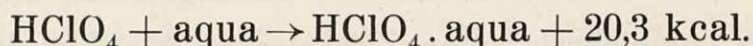


Visi perchlorāti šķīst ūdenī. No parastajām sālīm. vismazāk šķīst KClO_4 : istabas temperatūrā 1,67%. Šās sāls veidā dažreiz noteic K^+ un ClO_4^- ionus.

Chlorpārskābi, HClO_4 , iegūst no perchlorātiem, iedarbojoties ar konc. H_2SO_4 skābi un maisījumu destillējot zem pamazināta spiediena, vai arī oksidējot ammonija perchlorātu ar karaļūdeni un maisījumu destillējot.

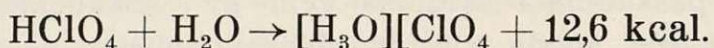


Tīra bezūdens skābe ir eļļains šķidrums bez krāsas, kas sasalst pie -112° . Jau istabas temperatūrā konc. HClO_4 lēni sadalās, bet paaugstinātā temperatūrā tā sadalās ar sprādzienu. Bezūdens skābe ir ļoti spēcīgs oksidētājs. Ja to atšķaida ar ūdeni, tad atdalās daudz siltuma un reizē ar to HClO_4 zaudē savas oksidētāja īpašības un kļūst ārkārtīgi stabila.



Tā kā ķīmiskā enerģija, kas atrodas konc. chlorpārskābē, izkļūst, ja to atšķaida ar ūdeni, tad atšķaidīta skābe kļūst tikpat stabila kā perchlorāti, un parastie reducētāji to vairs nespēj reducēt. Šajā ziņā chlorpārskābe ir līdzīga sērskābei (180). Tāda raksturīgo īpašību maiņa, protams, stāv sakarā ar molekulas uzbūves pārveidošanos: pseidoskābe pārvēršas par īsto skābi (170). Pseidoskābe ir oksidētājs, īstā skābe **ne**.

Kāda cita raksturīga chlorpārskābes īpašība parādās, ja vienu gram-molekulu bezūdens skābes samaisa ar vienu grammolekulu ūdens: tad rodas monohidrāts, cieta viela, kas izskatās sāļī līdzīga un kūst pie $+50^\circ$. Tīra bezūdens chlorpārskābe kūst pie -112° . Arī šinī reakcijā, kad no bezūdens skābes rodas monohidrāts, atdalās stipri daudz siltuma.



Šo monohidrātu uzskata par sāli, kuņas kations ir ūdeņraža komplekss ar ūdens molekulu: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}]^+$; to sauc par hidroksonijs ionu. Arī citām skābēm ūdens šķīdumā H^+ ions ir hidratizēts ar vienu molekulu ūdens. Ar perchlorātionu tāds hidratizēts H^+ ions spēj radīt stabilu sāli.

Ja atšķaidītu chlorpārskābi destillē, tad sākumā pārtvaicējas tīrs ūdens, un skābes koncentrācija atlikumā pieaug. Pie 203° sāk destillēties ūdens un skābes maisījums ar pastāvīgu sastāvu; tas satur 72,5% chlorpārskābes un atbilst dihidrātam $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tas kūst pie -18° .

197. §. Chlorheptoksids, chlora (VII)-oksids, Cl_2O_7 . Ja bezūdens chlorpārskābi sajauc ar P_2O_5 , maisījumam istabas temperatūrā liek ilgāku laiku stāvēt un tad destillē zem pamazināta spiediena, tad pārtvaicējas eļļains šķidrums bez krāsas. Tas vārās pie $+83^\circ$, un tā sastāvs ir Cl_2O_7 . Tas ir ļoti eksplozīvs. Cl_2O_7 ir chlorpārskābes anhidrīds, jo ar ūdeni tas veido chlorpārskābi.

198. §. Perchlorātiona, ClO_4' , reakcijas.

1. KCl vai KNO_3 koncentrētos perchlorāta šķīdumos aukstumā nogulsnē baltu kristallisku KClO_4 , kas izšķīst, ja pasilda. Reakcija nav jūtīga, jo KClO_4 istabas temperatūrā šķīst 1,67%.

2*. Jūtīgāku reakciju dabū, ja perchlorātu pārvērš par chlorīdu. Tādā gadījumā iepriekš jānogulsnē visi anioni, kas reaģē ar sudraba nitrātu. Ar atšķ. HNO_3 neitralizētu sodas novārijumu reducē ar H_2S gāzi, izdzen H_2S pārākumu un ar AgNO_3 nogulsnē visus IV grupas anionus un nogulsnes nofiltrē. Pēc tam ar H_2S nogulsnē arī Ag^+ pārākumu un nofiltrē. Perchlorāts visās minētās operācijās nemainās. Filtrātu iztvaicē sausu un atlikumu izkarsē. Karstumā perchlorāts atskalda skābekli un pārvēršas par chlorīdu. Karsējuma atlikumu izvelk ar ūdeni un paskābina ar atšķ. HNO_3 skābi un šķīdumā meklē Cl^- ionu.

3. **Daži alkaloidi**, piem., strichnīns, rada ar ClO_4^- ionu grūti šķīstošas sāļi.

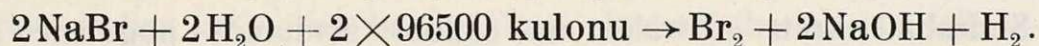
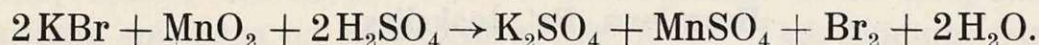
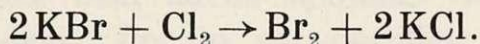
4. **Mikroreakcija.** Metilenzilās šķīdums ūdenī (0,2%) nogulsnē ClO_4^- ionu zilū, kristallisku adatu veidā. Analīzes pilienu uz priekšmeta stikla sasilda uz mikrodegļa, sajauc ar reaģenta pilienu, ļauj atdzist un novēro zem mikroskopa: zilas vai violetas adatiņas blakus plankumiem. SO_4^{2-} un CH_3COO^- netraucē. Tveramais daudzums 3 γ ClO_4^- , robežkoncentrācija 1 : 17 000. Var lietot arī kā makroreakciju.

Broms. Br = 79,92.

Kārtības skaitlis 35. Vērtība $-I$, $+I$ un $+V$. Īp. sv. 3,2; k. p. -7° , v. p. $+59^\circ$.

199. §. **Dabā** broms sastopams tikai saistītā veidā un vienmēr kopā ar chloru. Jūras ūdenī tas atrodas kā Br^- ions 0,19%. Arī akmeņsāls raktuvēs atrodas broms minerāli, kur tas ir savienojumā ar kaliju un magnēziju. Visur, kur iegūst kalija sāļi, iegūst arī bromīdus.

Iegūst brīvu bromu, izspiežot to no savienojumiem ar brīvu chloru, vai arī oksidējot bromīdus ar MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vai KMnO_4 un konc. H_2SO_4 skābi; to iegūst arī elektrolītiski.



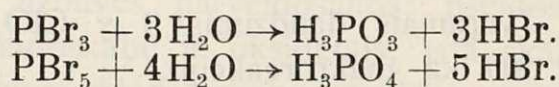
Gadā iegūst ap 6000 tonnu bromu. To izlieto organiskās krāsvielās chlora vietā, jo broms padziļina krāsas toni. Fotografijā lieto bromsudrabu filmu un plašu izgatavošanai. Medicīnā broms preparātus lieto nervu nomierināšanai.

Īpašības. Broms ir brūnsarkans šķidrums; tas izgaro jau istabas temperatūrā un smird daudz stiprāk nekā chlors; tvaiki stipri iedarbojas uz gļotādu. Šķidrums saēd ādu un rada dziļas brūces. Ja gaisā ir 0,001% broms, tad tas jau ir kaitīgs. Gāzes veidā broms molekula sa-

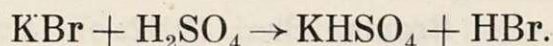
stāv no 2 atomiem. Virs 1000° broma molekulas sāk sašķelties par brīviem atomiem. Istabas temperatūrā 1 litrā ūdens šķīst 35 g broma; tādu bromūdeni laboratorijā lieto par oksidētāju. Ja broma šķīdumu ūdenī stipri atdzesē, tad kristalizējas hidrāts $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Vairāk nekā ūdenī broms šķīst chloroformā, CHCl_3 , oglekļa tetrachloridā, CCl_4 , un sērogleklī, CS_2 .

Ķīmiskā ziņā broms ir stipri līdzīgs chloram. Arī broma savienojumi ne tikai pēc formulas; bet arī pēc īpašībām stipri atgādina atbilstošos chlora savienojumus. Broms ļoti enerģiski savienojas ar nemetallu fosforu un pusmetalliem boru, silīciju, arsenu un antimonu un visiem parastajiem metalliem.

200. §. Bromūdeņradis, HBr. Saules gaismas ietekmē broms savienojas ar ūdeņradi, bet bez sprādziena. Savienošanās notiek arī paaugstinātā temperatūrā pie 200° — 300° ; platīns šo reakciju katalizē. Ērtāk bromūdeņradi var iegūt, ja bromam liek iedarboties uz fosforu un tad ar ūdeni sadala radušos PBr_3 vai PBr_5 .



HBr rodas arī, ja bromidus sadala ar konc. sērskābi.



Bet konc. sērskābe pa daļai oksidē atbrīvoto HBr, sevišķi tad, ja maisījumu karsē, tādēļ iegūtais HBr ir dzeltenā krāsā. To tīra, laižot pār sarkano fosforu.

Īpašības. HBr ir gāze bez krāsas, ar asu smaku. Mitrā gaisā rada miglu. K. p. -87° , v. p. -68° . Ūdenī šķīst lielā daudzumā. Istabas temperatūrā piesātināts šķīdums satur ap 50% HBr. Šķīdums, kas satur 48% HBr, pārtvaicējas ar nemainīgu sastāvu pie 126° . Ja ūdens šķīdumu stipri atdzesē, var iegūt kristallisku dihidrātu $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ar k. p. -11° un tetrahidrātu $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ar k. p. -56° . Ūdens šķīdums ir stipra skābe; tās ķīmiskā darbība ir līdzīga HCl skābei.

Bromiona, Br', reakcijas.

1*. Sudraba nitrāts neitrālos un skābos šķīdumos nogulsnē gaišdzeltenu AgBr, kas nešķīst atšķaidītās skābēs, bet šķīst ammonjakā.

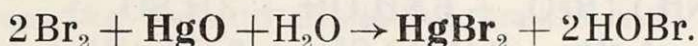
2*. Chlorūdens neitrālā vai skābā vidē oksidē Br' ionu par Br_2 . Ja šķīdumam pieliek dažus pilienus CS_2 (vai CCl_4) un labi saskalo, tad atbrīvotais broms sakrājas CS_2 pilienā un nokrāso to brūnā krāsā.

3*. Fluoresceina papīrītis, ja to tur broma garaiņos, nokrāsojas sārtā krāsā: rodas tetrabromfluoresceins jeb eozins. Br_2 garaiņus dabū, ja sausu analīzi sajauc ar PbO_2 un etiķskābi un maisījumu pasilda.

4. Mikroreakcija ar $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ un K_2SO_4 . Sk. 205.

201. §. Broms savienojumi ar skābekli. Broms oksīdi nav pastāvīgi, bet ir skābes un sāļi, kuņās broms atrodas savienojumā ar skābekli. Pēc formulas, iegūšanas veida un īpašībām, šie savienojumi ir līdzīgi atbilstošiem hlora savienojumiem.

Bromapskābe, HOBr, un hipobromīti. Brīvu bromapskābi iegūst tāpat kā chlorapskābi reakcijā starp brīvu bromu un dzīvsudraba oksīdu, kas atrodas ūdens suspensijā.



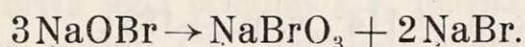
Ļoti atšķaidītu HOBr, dzesējot to ar ledu, zem pamazināta spiediena var destillēt un sakoncentrēt līdz 6%. Ja koncentrācija ir augstāka, vai arī, ja temperatūra ceļas pāri 30°, tā disproporcionējas. Šī skābe ir vēl nepastāvīgāka nekā HOCl. Tā ir spēcīgs oksidētājs un balinātājs, un tādas ir arī tās sāļi — hipobromīti.

Hipobromītus iegūst, ja brīvam bromam liek iedarboties uz stiprām bazēm; kopā ar hipobromītiem rodas arī bromīdi.



Hipobromīti ir nepastāvīgi un karstumā disproporcionējas.

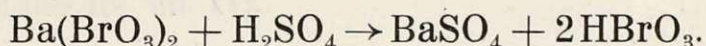
Bromāti un bromskābe, HBrO₃. Bromāti rodas, ja hipobromīti karstumā disproporcionējas, vai arī, ja hipobromītus vāji paskābina.



Reakcija norit tāpat kā pie chlorātu rašanās no hipochlorītiem. Bromātus var iegūt arī tieši, iedarbojoties ar brīvu bromu uz karstu sārmu.



No barija bromāta, to sadalot ar ekvivalentu daudzumu sērskābes, var iegūt bromskābi.



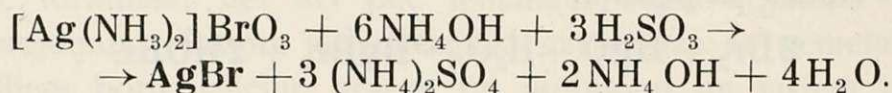
Brīva skābe ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā. Karstumā tā sadalās par skābekli, bromu un ūdeni. Bet to var destillēt zemā temperatūrā zem pamazināta spiediena un sakoncentrēt līdz 50%. Tāds šķīdums istabas temperatūrā ir bez krāsas un bez smakas. Bromskābe un tās sāļi — bromāti ir spēcīgi oksidētāji. Bromāti viegli šķīst ūdenī. Istabas temperatūrā maz šķīst: sudraba bromāts, **AgBrO₃**, 0,2%, tallobromāts, **TlBrO₃**, 0,35%, barija bromāts, **Ba(BrO₃)₂**, 0,7% un svina bromāts, **Pb(BrO₃)₂**, 1,35%.

Brompārskābe un tās sāļi nav pazīstamas.

Bromātiona, BrO₃', reakcijas.

202. §. 1. BaCl₂ un Pb(CH₃COO)₂ atšķaidītos bromāta šķīdumos nedod nogulsnes, bet dažreiz rada nelielas duļķes.

2*. AgNO_3 dod baltas nogulsnes, AgBrO_3 , kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē, bet viegli izšķīst ammonjakā. Ja šķīdumam pieliek dažus pilienus H_2SO_3 , tad izkrīt iedzeltenas nogulsnes AgBr , bet tikai tad, ja šķīdināšanai nav lietots ammonjaks pārākumā. Reakcijas pamatā ir apstākļi, ka AgBr grūtāk šķīst ammonjakā nekā AgBrO_3 , un ja ammonjaka koncentrācija nav par lielu, tad AgBr nogulsnējas.



3*. MnSO_4 ar bromātionu, ja paskābina ar H_2SO_4 , dod sārtu nokrāsu; ja šķīdumu vāra, rodas brūnas nogulsnes. Sarkanā nokrāsa pieder trīs-vērtīgam manganiionam Mn^{3+} , brūnās nogulsnes ir MnO_2 . Chlorāti un jodāti šādu reakciju nedod.

4. NaOH karstumā sadala sudraba bromātu par Ag_2O un NaBrO_3 . Ar šo reakciju atdala bromātu (un arī jodātu) no AgCl , AgBr un AgJ , ja tie visi ir kopā.

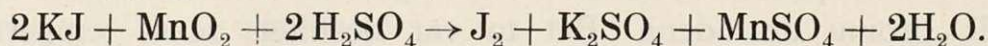
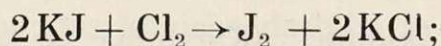
Jods. J = 126,93.

Kārtības skaitlis 53. Vērtība $-I$, $(+I)$, $+V$ un $+VII$.

Īpatn. svars, 4,9; k. p. $+114^\circ$, v. p. $+183^\circ$.

203. §. Dabā jods sastopams kā chlora un broma pavadonis jūras ūdenī, 2—3 mg litrā; Čīles salpetrī jods sastopams kā jodāts līdz 0,1%. Mazos daudzumos jods atrodas arī augos un dzīvniekos, kur tam, šķiet, ir liela funkcionāla nozīme.

Iegūst jodu no Čīles salpetra jodāta, pēdējo reducējot ar natrija bisulfītu. Laboratorijā jodu iegūst, oksidējot jodīdu ar chloru vai citu kādu oksidētāju.



Izlieto jodu galvenā kārtā medicīnā kā joda tinktūru un dažādu savienojumu veidā. Laboratorijā brīvu jodu un jodkaliju lieto par reaģentiem kvalitatīvā un kvantitatīvā analizē.

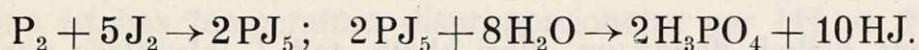
Īpašības. Jods ir cieta kristalliska violetmelna viela ar metallisku spīdumu. Jau istabas temperatūrā tas atdala garaiņus, kas stipri kairina gļotādu. Paaugstinātā temperatūrā joda tvaika spiediens jau ir tik liels, ka jods viegli sublimējas, un pie 183° tas sasniedz 1 atm.: tas ir joda viršanas punkts. Šķidru jodu var dabūt tikai zem paaugstināta spiediena. Zem parastā spiediena jods nekūst, bet sublimējas; šo īpašību izmanto joda attīrīšanai no piemaisījumiem, kas nesublimējas. Līdz 600° joda molekula

sastāv no 2 atomiem, bet augstākās temperatūrās molekulas sāk saskaldīties par atsevišķiem atomiem, un pie 1500° saskaldīšanās ir pilnīga. Ūdenī jods šķīst maz, tikai 0,03%, bet ja ūdenī izšķīdina kādu jodidu, tad arī jods šķīst lielākā daudzumā. Pieņem, ka ar jodionu, J', joda molekula J₂ veido nepastāvīgu kompleksu J₃', piem., KJ₃, kas viegli atkal sairst. Sērogleklī, CS₂, oglekļa tetrachloridā, CCl₄, un chloroformā, CHCl₃, jods šķīst lielā daudzumā, un šiem šķīdumiem ir raksturīga sarkanvioleta nokrāsa, ko izmanto kvalitatīvā analizē joda pierādīšanai.

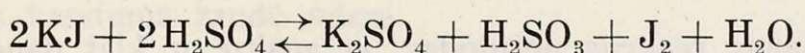
Brīvā veidā jods ir vājš oksidētājs: baziskā un neitrālā vidē tas oksidē sulfītus un arsenītus par sulfātiem un arsenātiem un pats reducējas par jodionu, J'. Skābā vidē, turpretī, jodions, t. i. HJ skābe, ir spēcīgs reducētājs, kas tiecas oksidēties par brīvu jodu. Ar ļoti spēcīgiem reducētājiem brīvs jods darbojas kā oksidētājs arī skābā vidē: H₂S tas oksidē par brīvu sēru, ūdeņradi in statu nascendi par HJ un natrija tiosulfātu, Na₂S₂O₃, par natrija tetrationsātu, Na₂S₄O₆. Šī pēdējā reakcija ir ļoti svarīga kvantitatīvā analizē. Spēcīgi oksidētāji, kā Cl₂-ūdens un karsta konc. HNO₃ skābe, oksidē jodu par jodskābi, HJO₃.

Analitiski brīvu jodu atrod ar stērķeļu reakciju: stērķeļu šķīdums istabas temperatūrā dod adsorpcijas savienojumu raksturīgā zilā krāsā; karstumā nokrāsa pazūd, bet aukstumā atkal parādās. Otra, ļoti raksturīga reakcija ir brīva joda šķīdums CS₂ pilienā: ja analīzi, kuņā meklē brīvu jodu, saskalo ar pilienu CS₂, tad jods sakrājas šai pilienā, un jau niecīgs joda daudzums to nokrāso sarkanvioletā krāsā.

204. §. Jodūdeņradis, HJ, un jodidi. Jods savienojas tieši ar ūdeņradi platīna putekļu klātbūvē, bet šāds iegūšanas veids nav parocīgs. Vistīrāko HJ dabū, ja ar brīvu jodu iedarbojas uz ūdenī suspendētu sarkano fosforu. Tad rodas starpprodukts — fosfora pentajodids, PJ₅, kas ar ūdeni sašķeļas par fosforskābi un HJ.



Iegūt HJ no jodidiem, izspiežot to ar konc. sērskābi (kā HCl un HBr), nav iespējams, jo konc. sērskābe pa daļai oksidē HJ par brīvu jodu.

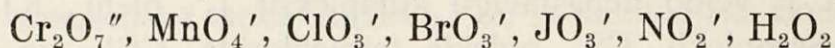


Udens šķīdumā HJ var iegūt, ja uz ūdenī suspendētu jodu iedarbojas ar H₂S un atbrīvoto sēru atdala ar filtrēšanu.



Īpašības. HJ ir gāze bez krāsas, ar asu smaku; gaisā rada miglu. K. p. —51°, v. p. —35°. Gāzveidīgs HJ karstumā virs 200° sāk saskaldīties par H₂ un J₂ un dabū violetu nokrāsu. Ūdenī HJ šķīst lielā dau-

dzumā; istabas temperatūrā 1 tilp. ūdens 400 tilp. HJ. Šķīdums ūdenī ir stipra skābe. Skābe, kas satur 57% HJ, vārās pastāvīgā temperatūrā pie 127° un pārtvaicējas ar nemainīgu sastāvu. HJ ūdens šķīdumā ir spēcīgs reducētājs. Spēcīgus oksidētājus:

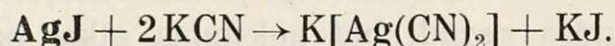
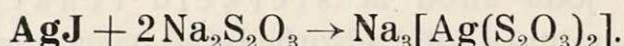


u. c. tas reducē kvantitatīvi.

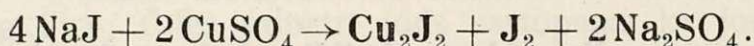
Jodūdeņraža skābes sālis — jodidi viegli šķīst ūdenī. Nešķīst: **AgJ**, **Cu₂J₂**, **PdJ₂**, **TlJ**, **PbJ₂** un **HgJ₂**. Daži no tiem šķīst KJ šķīdumā un veido kompleksus, piem. **K₂[PbJ₄]**, **K₂[HgJ₄]**. Ķālija merkuritetrajodidu **K₂[HgJ₄]**, kopā ar KOH sauc par Neslera reaģentu, ko lieto ammonjaka atrašanai (159).

Jodiona, J', reakcijas.

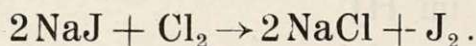
1*. **Sudraba nitrāts** dod dzeltenas nogulsnes **AgJ**, kas nešķīst ammonjakā, grūti šķīst natrija tiosulfāta šķīdumā, bet viegli KCN šķīdumā. Te rodas kompleksi, kur Ag ir aniona sastāvā.



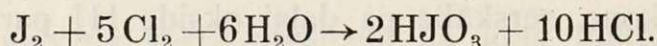
2. **CuSO₄** dod brūnas nogulsnes, kas sastāv no tumša **J₂** un balta **Cu₂J₂**. J' ions reducē Cu^{''} par Cu' un pats oksidējas par **J₂**.



3*. **Chlorūdens** oksidē jodionu par **J₂**. Ja analizē ielaiž pilienu CS₂ (vai CCl₄) un labi saskalo, tad jods izšķīst sērogleklī ar sarkanvioletu nokrāsu. Ļoti jūtīga reakcija.



Ja chlorūdens pieliek daudz un stipri skalo, tad **J₂** oksidējas par jodskābi, **HJO₃**, un nokrāsa pazūd.



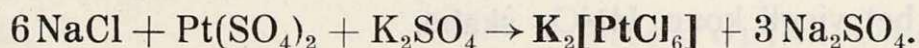
Šī oksidēšanas reakcija neizdodas, ja analizē ir klāt daudz jodida un kad chlorūdens ir atšķaidīts.

4. **Konc. H₂SO₄ skābe** no sausiem jodidiem atdala **J₂** un **HJ**.

5. **Mikroreakcija**. Ar H₂SO₄ paskābinātu analīzes pilienu novieto uz priekšmeta stikliņa; tanī ielaiž dažus stērķeļu graudiņus, cik to pieķeras sausai Pt stiepulei, un piliena malā mazu KNO₂ graudiņu. Mikroskopā var redzēt, ka stērķeļu graudiņi kļūst zili un beidzot gandrīz melni. Tveramais daudzums 0,2 γ J'.

205. §. Mikroķīmiska Cl' Br' un J' pierādīšana. Visi trīs halogenioni veido ar četrvērtīgo platīnu kompleksu anionu $[\text{PtX}_6]^-$. Pēdējais ar kationiem NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ un TI^+ rada sāļus, kas grūti šķīst un kristalizējas labi veidotos oktaedros. Par reaģentiem lieto platīnisulfāta, $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$, šķīdumu (25 mg uz $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) un K_2SO_4 graudiņu.

Ja nav klāt J' ions, tad reakcija ir ļoti vienkārša. Neitrālu vai vāji skābu analīzes pilienu ved sakarā no vienas puses ar $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ pilienu, no otras ar sausu K_2SO_4 graudiņu un novēro mikroskopā. Ja klāt ir Cl' ions, tad drīz vien rodas dzidri citrondzeltenī oktaedri.



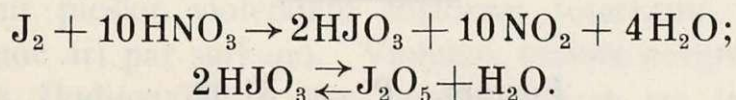
Br' ions dod līdzīgu reakciju, bet $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ oktaedri ir dzeltenbrūni un pēc mazas ievingrināšanās mikroskopā labi atšķirami. Reakcija vēl labi izdodas ar abiem ioniem, ja attiecība Cl': Br' ir kā 2:100 vai otrādi. Tveramie daudzumi 0,7 γ Cl' un 0,3 γ Br'.

J' ions rada mazus $\text{K}_2[\text{PtJ}_6]$ oktaedrus grafīta krāsā, bet daļa oksidējas par J_2 , kas traucē novērošanu. Oksidēšanos var aizkavēt, ja analīzes pilienu iepriekš apgažo ar NH_3 , novietojot priekšmeta stikliņu ar pilienu apakšā dažas sekundes uz konc. NH_4OH pudeles kakla un pēc tam ievadot pilienā reaģentus. Šādos apstākļos $\text{K}_2[\text{PtJ}_6]$ vairs nekristalizējas oktaedros, bet raksturīgās plāksnēs; turpretī hlora un broma savienojumi oktaedra formu nezaudē. Tādā kārtā ar vienu reakciju var pierādīt visus halogenionus reizē. Tveramais daudzums 0,2 γ J'.

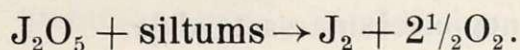
Joda savienojumi ar skābekli.

206. §. Zemākie oksīdi un tiem atbilstošās skābes nav pastāvīgi. Hipojodīti, kas rodas, ja jodu izšķīdina sārmos, karstumā disproporcionējas par jodīdiem un jodātiem. Vēl nepastāvīgāka ir jodapskābe, HOJ; tā jau istabas temperatūrā disproporcionējas par HJ un HJO_3 .

Joda (V)-oksīds, pentoksīds, J_2O_5 , un jodskābe, HJO_3 . Labi pazīstams ir tikai viens joda oksīds — pentoksīds, J_2O_5 . To var iegūt, ja brīvu jodu oksidē ar karstu konc. (īp. sv. 1,5) HNO_3 skābi. Te vispirms rodas jodskābe, kas karstumā zaudē ūdeni.



Ar šo reakciju jods atšķiras no citiem halogeniem. Tā rāda, ka jodam jau lielā mērā piemīt pozitīva elementa īpašības. Pats oksīds J_2O_5 ir eksotermisks savienojums un tādēļ ļoti stabils. Tā sadalīšanās reakcija ir endotermiska; pie 300° tas sadalās par brīvu jodu un skābekli.



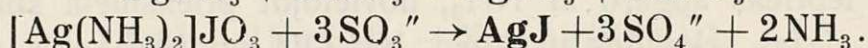
Joda pentoksids ir balta kristalliska viela; šķīst ūdenī un rada jodskābi. Jodskābe ir stipra skābe, bet vājāka nekā HClO_3 un HBrO_3 , laikam tādēļ, ka koncentrētos šķīdumos tai ir divkārša molekula $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$. No divkāršās molekulas ir atvasināmas divas sāļu rindas: jodāti, MeJO_3 , un bijodāti, MeHJ_2O_6 jeb $\text{MeJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$. Jodāti mazāk šķīst ūdenī nekā atbilstošie chlorāti un bromāti: istabas temperatūrā 100 cm³ ūdens šķīst $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ 3 mg, AgJO_3 6 mg, $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ 22 mg, TlJO_3 58 mg.

207. §. Jodātiona, JO_3' , reakcijas.

1. **Barija chlorids** dod baltas nogulsnes $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$, kas grūti šķīst atšķaidītā, bet viegli konc. HNO_3 skābē.

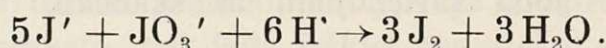
2. **Svina acetāts** dod baltas nogulsnes $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, kas diezgan viegli šķīst HNO_3 skābē.

3*. **Sudraba nitrāts** dod lielas baltas nogulsnes, kas grūti šķīst atšķaidītā HNO_3 skābē, bet viegli šķīst ammonjakā. Ja tādām šķīdumam ammonjakā piepilina H_2SO_3 skābi, kas jodātu reducē par jodīdu, tad izkrit dzeltenas AgJ nogulsnes, kas ammonjakā nešķīst.

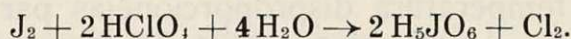


Sudraba jodātu sadala karsti sārmi: izšķīst alkaliju jodāts, pāri paliek sudraba oksids.

4*. **KJ neitrālā šķīdumā** nekādas pārmaiņas nerada. Bet ja šķīdumu viegli paskābina ar etiķskābi, tūlīt rodas J_2 , ko var pierādīt ar CS_2 pienu vai stērķeļu šķīdumu. Šādu reakciju dod arī citi spēcīgi oksidētāji: $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, NO_2' , H_2O_2 u. c.



208. §. **Jodpārskābe un perjodāti.** Jodpārskābe atšķiras no atbilstošās chlorpārskābes ar to, ka tās molekula ir H_5JO_6 , kuŗā vairākus H atomus var apmainīt pret metālu. Brīvu skābi var iegūt, ja jodu oksidē ar konc. chlorpārskābi.



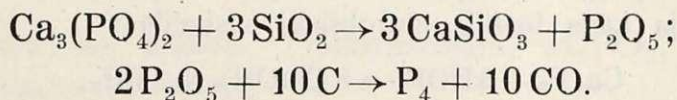
Tā ir cieta kristalliska viela, kas nezaudē ūdeni līdz 100°. Ūdens šķīdumā tā ir vidēji disociēta; darbojas kā spēcīgs oksidētājs. Sālis, piem., $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$, var iegūt, ja J_2 NaOH šķīdumā karstumā oksidē ar spēcīgu Cl_2 strāvu. Sālis nav pastāvīgs.

Fosfors. P = 31,02.

Kārtības skaitlis 15. Vērtība —III, +III un +V.

209. §. **Dabā** fosfors sastopams minerālos fosforītā, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$, un apatītā, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_5)_2$. $\text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$, dzīvajā dabā šūniņu kodolos, augu sēklīs un dzīvnieku kaulos. Nelielā daudzumā fosfora savienojumi ir augsnā; fosfors ir augu barības nepieciešama sastāvdaļa.

Iegūst fosforu no trikalcijfosfāta, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, to sadalot ar smiltīm, SiO_2 , un reducējot ar oglekli elektriskā ceplī.



Abas reakcijas norit kopā vienā laikā. Fosfora garaiņus, kas pārtvaicējas no elektriskā ceplā, atdzesē telpā, kur nav skābekļa, un fosforu uzglabā zem ūdens.

Īpašības.

	P bezkr.	P viol.	P meln.
Īp. sv.	1,83	2,20	2,69
K. p.	44°	593°	
V. p.	281°		

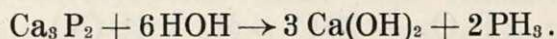
Allotropiskie veidi. Fosforam ir 3 allotropiski veidi, kurus apzīmē pēc to nokrāsas par bezkrāsaino jeb balto (arī dzeltenu), violeto (arī sarkano) un melno fosforu.

Bezkrāsainais jeb baltais rodas, ja sabiezē fosfora garaiņi. No elektriskā ceplā iegūtais ir bezkrāsainais fosfors. Svaigi pārkausēts tas ir gandrīz caurspīdīgs, bet drīz vien top blāvs, necaurspīdīgs, un no izskata balts, un tādēļ to sauc arī par balto fosforu. Ar laiku tas no ārpuses pārklājas ar dzeltenu kārtiņu, tādēļ agrāk to sauca par dzeltenu fosforu. Gāzveidīgā stāvoklī fosfora molekulas sastāv no 4 atomiem (P_4), virs 800° tās sāk saskaldīties par P_2 . Bezkrāsainais fosfors nešķīst ūdenī, bet viegli šķīst sērogleklī un dažos organiskos šķīdinātājos; arī šķīdumā molekula ir P_4 . Gaisā bezkrāsainais fosfors aizdegas, ja temperatūra ceļas virs 60°, bet smalkā sadalījumā tas aizdegas jau istabas temperatūrā; tas ir ļoti aktīvs; mitrā gaisā, lēni oksidējoties, tumsā spīd. No šās spīdēšanas tas ir dabūjis savu nosaukumu (grieķiski phosphoros = gaismas nesējs). Lai izsargātu no oksidēšanās, bezkrāsaino fosforu uzglabā zem ūdens. Šī fosfora modifikācija ir ļoti indīga.

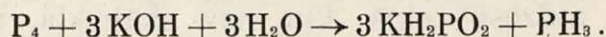
Violetais fosfors lēni rodas no bezkrāsainā gaismas ietekmē, bet pārvēršanās norit ātri, ja bezkrāsaino karsē slēgtā traukā līdz 250°; pārvēršanos katalitiski paātrina niecīgs J_2 daudzums, ko piemaisa fosforam. Daži piemaisījumi piešķir violetajam fosforam iesarkanu vai brūnu nokrāsu, tādēļ to sauc arī par sarkano. Violetais fosfors nešķīst ne sērogleklī, ne arī kādā citā šķīdinātājā un nav indīgs. Gaisā tas ir pastāvīgs, un to var uzglabāt parastajās stikla bundžās. Tas aizdegas tikai pie 440°, un arī ķīmiskā aktivitāte tam ir daudz mazāka nekā bezkrāsainajam. Melno fosforu dabū no bezkrāsainā, ja to zem 4000 atm. spiediena karsē līdz 200°. Tā ķīmiskā aktivitāte ir vēl mazāka. No violetā tas atšķīras galvenā kārtā ar nokrāsu un lielāku īpatnējo svaru.

210. §. Fosfora savienojumi ar ūdeņradi. Ir pazīstami 2 savienojumi ar ūdeņradi: gāzveidīgais fosfīns PH_3 (kas atbilst ammonjakam, NH_3) un šķidrās P_2H_4 (atbilst hidrazīnam, N_2H_4). Svarīgākais no tiem ir fosfīns.

Fosfīns rodas, ja kāds fosfīds hidrolītiski saskaldās:



To var arī iegūt, ja uz bezkrāšaino fosforu karstumā iedarbojas ar konc. KOH sārmu.



Reizē ar fosfīnu rodas arī kalija hipofosfīts (fosforapskābs kalijijs). Fosfīna P atoms ir negatīvi trīsvērtīgs, hipofosfīta molekulā tas ir +I-vērtīgs. Šinī reakcijā P_4 molekula izturas tā, it kā viens P atoms būtu -III-vērtīgs, bet pārējie trīs +I-vērtīgi. Bet ja pieņem, ka molekulā visi 4 atomi ir vienādi, tad te notiek autoredukcija un autooksidācija (disproporcionēšanās).

Fosfīns ir gāze ar nepatīkamu smaku. K. p. -133° , v. p. -87° . Tas nešķīst ūdenī un nereaģē ar sārmu. Fosfīnam piemīt ļoti vājas bāzes īpašības: zemās temperatūrās ar stiprām skābēm tas veido (tāpat kā NH_3) fosfonija sāļi. Bet visas šīs sāļi termiski disociējas jau istabas temperatūrā, izņemot vienīgi fosfonija jodīdu, PH_4J .

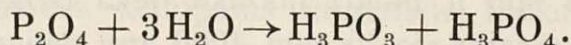
Šķidrās P_2H_4 rodas kā piemaisījums pie fosfīna. Tas gaisā aizdegas. Analitiskā praksē fosfora ūdeņraža savienojumiem nav nozīmes.

211. §. Fosfora oksīdi. Pazīstamākie fosfora oksīdi ir P_2O_3 , P_2O_5 un P_2O_4 .

Fosfora (III)-oksīds, trioksīds, P_2O_3 . Tas rodas kā balta sniegveidīga masa, ja fosfors lēni oksidējas gaisā. K. p. $+22^\circ$, v. p. 176° . Gāzveidīgā stāvoklī tā molekula ir P_4O_6 . Tas viegli oksidējas, izstarojot gaismu, par pentoksīdu, P_2O_5 . Reaģējot ar ūdeni, P_2O_3 neveido vis fosforpaskābi, bet veselu rindu dažādu sadalīšanās produktu. Tas notiek tādēļ, ka reakcijas siltums, kas te rodas, sadala nepastāvīgo fosforpaskābi.

Fosfora (V)-oksīds, pentoksīds, P_2O_5 . To iegūst, ja sadedzina fosforu pietiekamā skābekļa daudzumā. Rodas balta, sniegam līdzīga masa. Pie 250° pentoksīds sublimējas. Gāzveidīgā stāvoklī molekula ir P_4O_{10} . Tas kāri uzsūc ūdeni; tā ūdens atņemšanas spējas ir tik lielas, ka pat konc. sērskābe, ja to sajauc ar fosfora pentoksīdu, atdod tam savu ūdeni un pārvēršas par anhidrīdu. Tādēļ to lieto gāzu žāvēšanai. Ar ūdeni P_2O_5 veido fosforskābes.

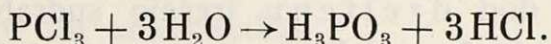
Fosfora (IV)-oksīds, tetroksīds, P_2O_4 , rodas, ja P_2O_3 un P_2O_5 maisījumu zem pamazināta spiediena sublimē pie 290° . Tas ir kristallisks un stabils paaugstinātā temperatūrā. Ar ūdeni savienojoties tas veido fosforskābi un fosforpaskābi.



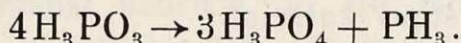
Ir pazīstama arī skābe, kas atbilst šim tetroksīdam, tā ir fosforieskābe, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$; bet to iegūst citādā ceļā, ne no tetroksīda.

212. §. Fosfora skābes. No daudzajām fosfora skābēm analītiska nozīme ir tikai tām, kas ir atvasinātas no +III-vērtīgā un +V-vērtīgā fosfora.

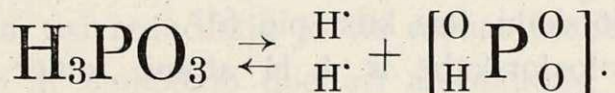
Fosforpaskābe un fosfīti. Fosforpaskābi, H_3PO_3 , iegūst no fosfortrichlorīda, to sadalot ar ūdeni.



Tā ir cieta kristalliska viela bez krāsas; k. p. 73° . Karstumā tā sadalās par fosforskābi un fosfinu.

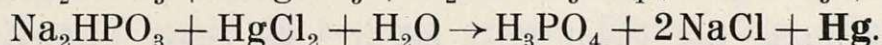
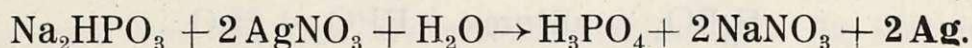


Fosforpaskābe ūdens šķīdumā ir vāji disociēta. No 3 ūdeņraža atomiem tikai 2 var apmainīt pret metālu, bet trešo ne. Šo parādību izskaidro ar fosfīta koordinatīvo uzbūvi, proti, ka P atoms te ir ar koordinācijas skaitli 4, un trešais H atoms ir saistīts iekšējā sfērā un tādēļ nevar atšķelties.



Tādēļ ir pazīstamas tikai pirmējās un otrējās sāļi, piem., NaH_2PO_3 un Na_2HPO_4 .

Ūdens šķīdumā fosforpaskābe un tās sāļi, fosfīti, ir spēcīgi reducētāji. Sudraba un dzīvsudraba sāļi tie reducē par brīvu metālu. Visi spēcīgi oksidētāji, izņemot tikai HNO_3 skābi, tos oksidē par fosforskābi un fosfātiem.



Spēcīgi reducētāji, piem. $Zn + HCl$, tos reducē par fosfinu, PH_3 .

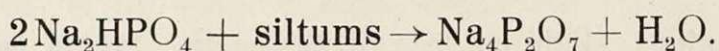
Fosforskābes. No anhidrida P_2O_5 var atvasināt 3 dažādas skābes, kas atšķiras ar dažādu pievienotā ūdens daudzumu. Tās ir ortofosforskābe, H_3PO_4 , pirofosforskābe, $H_4P_2O_7$, un metafosforskābe, HPO_3 . Analītiskā praksē svarīgākā no tām ir ortofosforskābe.

Ortofosforskābi, H_3PO_4 , iegūst, ja fosforu oksidē ar kādu spēcīgu oksidētāju ūdens šķīdumā, ar konc. HNO_3 skābi vai Cl_2 , un šķīdumu iztvaicē. Tā rodas arī tad, ja pentoksīdu, P_2O_5 , izšķīdina ūdenī; tikai tad jāņem vērā, ka sākumā pievienojas tikai viena molekula ūdens un rodas metaskābe, bet otra ūdens molekula pievienojas tikai pēc ilgāka laika.

Brīva bezūdens ortofosforskābe ir cieta viela; k. p. $+38^\circ$. Ūdens šķīdumā tā ir vidēji disociēta. Tā veido 3 sāļu rindas: pirmējos fosfātus, kad apmainās viens H atoms, otrējos, kad apmainās divi, un trešējos, kad apmainās visi trīs H atomi, piem., NaH_2PO_4 ir pirmējais

natrija fosfāts, Na_2HPO_4 otrējais un Na_3PO_4 trešējais. Apzīmējums „skāba sāls“ te neder, jo ūdens šķīdumā pirmējā sāls, NaH_2PO_4 , rāda neitrālu reakciju (ar metiloranžu! sk. 82), bet otrējā, Na_2HPO_4 , rāda vāji bazisku (no hidrolizes); trešējā sāls, Na_3PO_4 , rāda stipri bazisku reakciju. No citām fosforskābēm ortoskābe atšķiras ar to, ka neitrālos šķīdumos ar sudraba sālim tā dod dzeltenu trešējo sudraba ortofosfātu, Ag_3PO_4 .

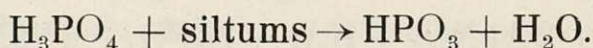
Pirofosforskābe, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, rodas no ortofosforskābes, ja to karsē pāri 160° , bet reizē ar to pa daļai rodas arī metafosforskābe. Tīru piroforskābi var iegūt no tās sālim — pirofosfātiem, bet sālis var iegūt no otrējiem ortofosfātiem, tos stipri karsējot.



Izkarsēto natrija pirofosfātu izšķīdina ūdenī un ar svina acetātu no tā iegūst svina pirofosfātu, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Pēdējo var sadalīt ar H_2S un nogulsnēto PbS nofiltrēt. Šķīdumā paliek $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, kuŗa istabas temperatūrā ir stabila. Šķīdumu koncentrējot zem pamazināta spiediena, iegūst cietu kristallisku pirofosforskābi, kas kūst pie 61° .

Kaut gan pirofosforskābē ir 4 H atomi, tomēr pazīstamas ir tikai 2 sāļu rindas: ar diviem apmainītiem H atomiem un ar 4 apmainītiem H atomiem, piem., $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ un $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Atšķiras pirofosforskābe no ortofosforskābes ar to, ka sudraba sāls, kas ar AgNO_3 izkrīt no neitrāliem šķīdumiem, ir baltā krāsā un ka smago metālu pirofosfāti vieglāk šķīst ūdenī nekā atbilstošie ortofosfāti.

Metafosforskābi, HPO_3 , iegūst no ortoskābes, ja to karsē pāri 300° .

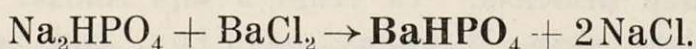


Tā ir stiklaina masa, kas viegli šķīst ūdenī. No citām fosforskābēm tā atšķiras ar savu spēju sarecināt olbaltumu. Tās molekula ir polimera $(\text{HPO}_3)_x$. No metafosforskābes ar karsēšanu ūdeni vairs nevar atdalīt; sarkanā kvēlē tā sublimējas bez sadalīšanās.

Pirofosforskābe un metafosforskābe ūdens šķīdumā pamazām pārvēršas par ortofosforskābi. Pārvēršanās notiek ātri, ja šīs skābes vai to sālis vāra ar kādu stipru skābi, piem., HNO_3 skābi. Kvalitatīvā un kvantitatīvā analizē parasti meklē un noteic ortofosforskābi, ko vienkārši sauc par fosforskābi.

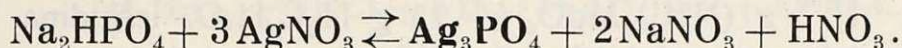
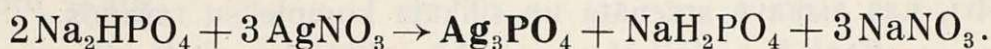
213. §. Fosfātiona, PO_4''' , reakcijas.

1. BaCl_2 neitrālos šķīdumos dod baltu amorfu otrējo fosfātu, kas šķīst etiķskābē.



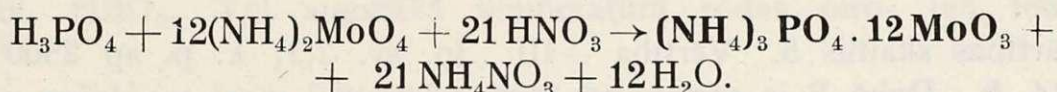
Sārmainā šķīdumā rodas trešējā sāls $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

2. **Sudraba nitrāts** neitrālos šķīdumos dod dzeltenu trešējo sāli; PO_4''' ions nogulsņējas tikai pa daļai, jo šķīdums kļūst skābs.



Nogulsnes šķīst etiķskābē un ammonjakā.

3*. **Ammonija molibdāts** ar konc. HNO_3 skābi paskābinātā šķīdumā dod lielas dzeltenas ammonija fosformolibdāta nogulsnes, kas izkrīt pamazām. Karsēt līdz viršanai nedrīkst, jo tad molibdāts viens pats dod bālganas nagulsnes, bet uzsildīšana līdz 60° reakciju paātrina.

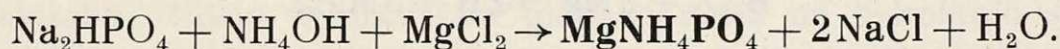


Nogulsnes viegli šķīst ammonjakā un sārmos.

Šo reakciju traucē ferri- un ferrocianidi; tie rada nogulsnes ar molibdātu; jodidi un bromidi un visi reducētāji, jo tie reducē molibdātu.

Līdzīgu reakciju ar molibdātu dod arī arsenātions, AsO_4''' .

4*. **Magnezija chlorids** + NH_4Cl stipri ammonjakālos šķīdumos nogulsnē baltu kristallisku magnezija ammonija fosfātu, kas viegli šķīst etiķskābē.



NH_4Cl te liek klāt tādēļ, lai magnezija ions, Mg^{++} , nenogulsnētos ar NH_4OH , kā to dara arī kationu analizē pirms III un IV grupas nogulsņēšanas.

Tādu pašu reakciju dod arī arsenātions, AsO_4''' . Ja klāt ir arsens, tad PO_4''' ionu meklē II kationu grupas filtrātā, kur arsenam nevajaga būt; vai arī iepriekš ar sērūdeņradi nogulsnē As no paskābināta analīzes anionu novārījuma.

5*. **Mikroreakcija.** Brīvu molibdātu ir daudz grūtāk reducēt nekā fosformolibdenskābes kompleksā saistīto. Var izvēlēties tādu reducētāju, kas reducē kompleksā saistīto, bet nereducē brīvo; tāds ir organiskā aminobāze — benzidīns, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. No molibdāta reducēšanas rodas molibdenzilums, no benzidīna oksidēšanas — benzidīna zilums: tā šai oksidēšanas un reducēšanas reakcijā rodas divas zilas vielas, abas ar lielu krāsainību, un to vismazākie daudzumi labi saskatāmi.

Uz bezpeļņu (lai nebūtu klāt $\text{SiO}_2!$) filtrpapīra uzliek analīzes pilienu, tam virsū skābu molibdāta pilienu un beidzot benzidīna pilienu; tad papīrīti tur virs trauka, kuņā ieliets NH_4OH . Reakcija sākas, kad lielākā daļa minerālskābes ir neitralizējusies: PO_4''' iona klātbūtē uz papīra parādās zils plankums. Tveramais daudzums 1 γ PO_4''' , robežkoncentrācija 1 : 33000.

Šo reakciju dod arī arsenāta un silikāta kompleksā saistītais molibdāts; bet abus tos var padarīt nekaitīgus, ievēdot molibdāta šķīdumā vīnskābi, kas aizkavē arsenāta un silikāta kompleksu rašanos.

- Reaģenti: 1) 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ + 15 g $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ izšķīdina 100 cm³ auksta ūdens un ielej 35 cm³ HNO_3 (īp. sv. 1,2);
 2) 0,05 g benzidīnchlorhidrāta izšķīdina 10 cm³ konc. etiķskābes un atšķaida ar ūdeni līdz 100 cm³;
 3) amonjaks.

Bors. B = 10,82.

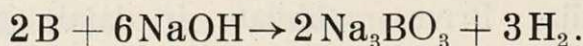
Kārtības skaitlis 5. Vērtība +III. Īp. sv. 2,3; k. p. ap 2500°.

214. §. Dabā B ir sastopams jūras ūdenī 0,2 g/m³ un dažos minerālos, kas radušies jūrām izžūstot; tādi ir: boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, boracīts, $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, boronatrokalcīts, $\text{CaNaB}_5\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kolemanīts, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dažu karstu avotu ūdeņi (Italiijā) satur borskābi, H_3BO_3 . Izlieto bora savienojumus trauku emaljām un glazūrām, kā piekausējumu stiklam; boraku lieto cieta ūdens mīkstināšanai un borskābi medicīnā kā vieglu antiseptisku līdzekli. Brīvam B līdz šim vēl izlietojuma nav.

Iegūšana. Trioksīdu reducē ar metallisku magnēziju.



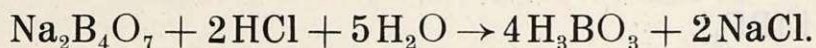
Īpašības. Brīvs elements ir pazīstams tumšā kristalliskā un zaļgani brūnā veidā. Kristalliskais ir gandrīz dimanta cietumā, trausls un vāji vada elektrību. Karstumā B viegli savienojas ar gaisa slāpekli par bournitridu, BN, baltu vielu, kas ir ļoti pastāvīga; tīrā skābeklī sadeg par trioksīdu, B_2O_3 . Brīvs B ir izturīgs pret atšķaidītām skābēm un bazēm; konc. HNO_3 skābe to oksidē par borskābi, H_3BO_3 ; sakausētos sārmos tas izšķīst, atdalot H_2 , pie kam rodas borāti.



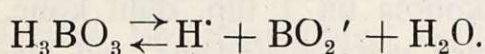
Boru pieskaita pie pusmetalliem, jo tas vada elektrību un ieņem trešo vietu aiz cēlgāzes He; tomēr tā metalla pazīmes mazā atomsvara dēļ ir ļoti vājas. Daudz tuvāk tas stāv nemetalliem, uz ko norāda bora īpašība veidot gāzveidīgus savienojumus ar ūdeņradi un nespēja veidot elementāru kationu.

215. §. Bora (III)-oksīds, trioksīds, B_2O_3 . To iegūst, atņemot borskābei ūdeni ar izkarsēšanu. Sakausētā veidā tas ir stiklam līdzīga viela; lēni pievieno ūdeni un pārvēršas par borskābi. Analitiskā praksē izmanto tā īpašību, sakausētā veidā šķīdināt metālu oksīdus, pie kam caurspīdīgā, stiklainā masa jau noniecīgiem dažu metālu piemaisījumiem dabū raksturīgu nokrāsu.

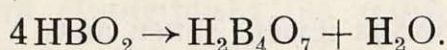
Borskābe, H_3BO_3 , ir sastopama dabā dažu karstu avotu ūdenī Itālijā, Toskanā. Laboratorijā to iegūst no boraka, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, to sadalot ar kādu stipru skābi.



Borskābe kristalizējas baltās taukainās plāksnītēs ar perlamutra spīdumu; aukstā ūdenī tā šķīst maz, ap 3%. Ūdens šķīdumam ir vāji skāba reakcija, un šķīdumā tā ir vienbaziska skābe.

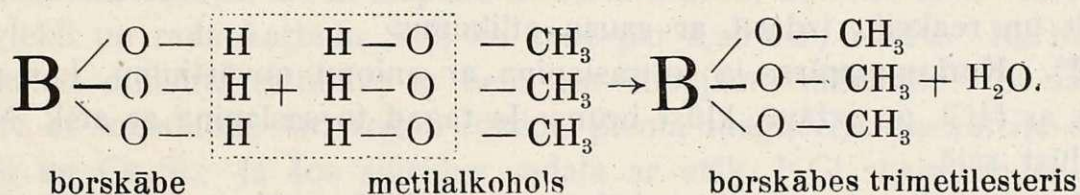


Karstumā virs 100° tā zaudē 1 molekulu ūdens un pārvēršas par metaborskābi, HBO_2 . Vēl augstākā temperatūrā rodas piro- jeb tetrabor-skābe.



Šās tetrabor-skābes sāls ir boraks jeb nātrija tetraborāts, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Pazīstamas ir arī sāļi ar anionu $B_2O_4^{2-}$, kuŗas sauc par biborātiem. Sarkanā kvēlē borskābe zaudē visu ūdeni, paliek pāri anhidrīds B_2O_3 , kas sakūst par stiklainu masu.

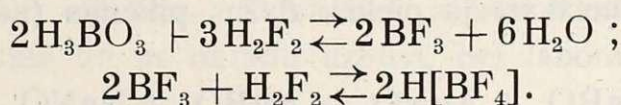
H_3BO_3 viegli esterificējas. Tā sauc reakciju, kad brīva skābe un alkohols, atskaldot ūdeni, veido esteri, savienojumu, kas pēc formulas atgādina sāli, kam kationa vietā ir kāds organisks radikāls. Esteri nav elektrolīti. Ūdenī tie pamazām pievieno ūdeni un hidrolītiski saskaldās par brīvu skābi un alkoholu, kā saka, „pārziepojas“. Esterus rada ortoborskābe kā trīsbaziska skābe ar trim alkohola molekulām.



Viegli gaistošiem borskābes trimetil- un trietilesteriem ir analītiska nozīmē šo esteru visniecīgākie daudzumi spēj nokrāsot tumšo degļa liesmu zaļā krāsā.

Otra borskābes raksturīga īpašība ir, ka tā viegli savienojas ar daudzvērtīgiem alkoholiem un rada vienvērtīgu esterskābi, kas ir daudz stiprāka par borskābi. Ja vāji skābam borskābes šķīdumam pielej neitrālu vielu glicerīnu, šķīdums kļūst stipri skābs, un tad borskābi var noteikt (kvantitatīvi) ar titrēšanu.

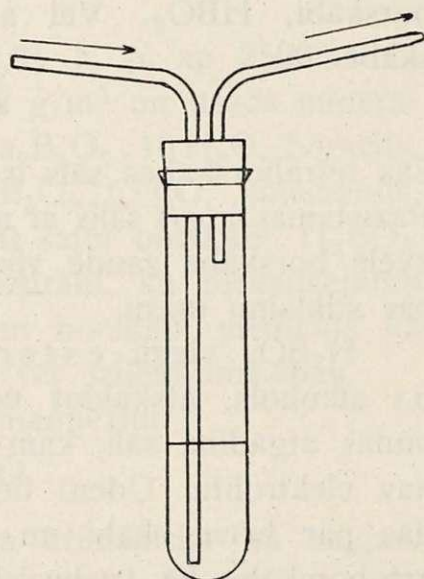
Borskābe un borāti ūdens šķīdumā savienojas arī ar fluorūdeņraža skābi, H_2F_2 , un rada kompleksus fluorborātus.



Kompleksā tetrafluorborskābe ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā; tā ir stipri disociēta skābe. Ja ūdeni iztvaicē, izgaist arī abas gāzveidīgās sastāvdaļas BF_3 un H_2F_2 . Šās skābes sāļi — tetrafluorborāti — ir pastāvīgas, piem., $\text{K}[\text{BF}_4]$.

216. §. Borskābes un borātu reakcijas.

1*. Liesmas reakcija. Ja sausu borātu aplej ar maisījumu, kas satur 5 tilp. daļas metilalkohola un 1 tilp. daļu konc. sērskābes, samaisa un pēc dažām minūtēm tumšā vietā aizdedzina, tad viegli gaistošais borskābes trimetilesteris sadeg ar liesmu, kuņai ir apkārt zaļš vaiņags. Šo reakciju var traucēt Cu un Ba sāļi un fluoriādi, ja tie ir analizē. Tie netraucē, ja lieto aparātu, kāds attēlots 19. zīmējumā. Stobriņā ievieto sausu analīzi, aplej ar alkohola un sērskābes maisījumu, saskalo un uzsilda līdz apm. 60° . Ja pa garāko caurulīti pūš gaisu, tad pa otru īsāko caurulīti izplūst borskābes esteris; to ievada tumšā degļa liesmā: tā nokrāsojas zaļa, ja analizē ir klāt kaut niecīgas borskābes zīmes. Lai netiktu rautas līdz sīkas šķīduma pilītes, īsākās caurules galā viegli iebāž mazu vates kušķīti.



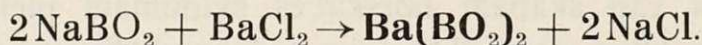
19. zīm.

Borskābi ar liesmas reakciju parasti meklē no pirmanalīzes. Liesmas reakcijai var ņemt arī daļu no neitralizēta anionu novārijuma, to iztvaicēt un reakciju izdarīt ar sauso atlikumu.

2*. Kurkumpapīrs, ja to saslapina ar anionu novārijumu, kas paskābināts ar HCl , un izžāvē, kļūst brūns. Ja tagad to saslapina ar atšķ. NaOH , tas kļūst zaļš.

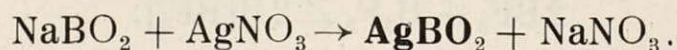
Šo reakciju traucē titānskābe un molibdēnskābe, kas rada brūnu nokrāsu jau skābā šķīdumā; to traucē arī visi spēcīgi oksidētāji.

3. Barija chlorīds neitrālos šķīdumos, kur gandrīz visa borskābe ir brīvā veidā un nav disociēta, nogulsnes nedod; bet ja analīzei pieliek dažus pilienus amonjaka, tad šķīdumā rodas BO_2' ioni un izkrīt diezgan lielas baltas nogulsnes.

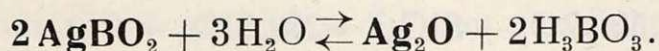


Nogulsnes viegli izšķīst atšķ. skābēs un arī konc. NH_4Cl šķīdumā. Līdzīgas reakcijas ar BO_2' ionu dod arī Sr'' , Ca'' un Mg'' ioni.

4. Sudraba nitrāts neitrālos šķīdumos dod niecīgas baltas nogulsnes, kas paliek lielākas, ja pieliek dažus pilienus (ne par daudz!) amonjaka.



Karstumā nogulsnes kļūst brūnas; tās hidrolītiski saskaldās par sudraba oksīdu un brīvu borskābi.



Silīcijs. Si = 28,06.

Kārtības skaitlis 14. Vērtība +IV. Īp. sv. 2,3; k. p. 1450°.

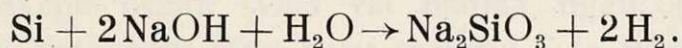
217. §. Dabā silīcijs atrodams silikātu minerālos un iežos, sevišķi gneisā un granītā. Iežiem un minerāliem sairstot, ir radušās smiltis, SiO₂. Kristallisks SiO₂ ir kvarcs un kalnu kristāls. Zemes garozā Si ir ap 25% pēc svara.

Iegūšana. Elementāru Si iegūst, reducējot SiO₂ ar Mg metālu; šī reakcija ir tik lielā mērā eksotermiska, ka reducētais Si izgaro un ārpus tiģeļa atkal sadeg. Lai tas nenotiktu, piemaisa lieku MgO, kas uzņem daļu no reakcijas siltuma.



Pēc tam MgO izšķīdina HCl skābē, pāri paliek brīvs Si amorfā veidā kā brūns pulveris. To var pārkristalizēt, izšķīdinot izkausētā cinkā; tad iegūst melnus, ļoti cietus kristālus ar metāllisku spīdumu, kas vada arī elektrību, kaut gan ļoti vāji. Rūpniecībā silīciju iegūst sakausējumā ar dzelzi, ko sauc par ferrosilīciju. To lieto dažu tērauda šķirņu ražošanai.

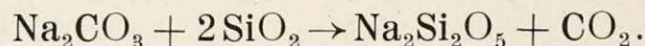
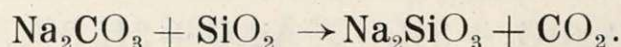
Īpašības. Istabas temperatūrā Si ir ļoti pastāvīgs. Pie 400—500° tas savienojas ar halogēniem, virs 600° sadeg skābekļa atmosfērā par SiO₂, virs 1000° savienojas arī ar slāpekli un rada nitrīdu, bet virs 2000° savienojas ar oglekli un rada karbīdu SiC, ko sauc par karborundu. Karborunds ir gandrīz dimanta cietumā; to lieto par slīpējamo materiālu. Si savienojas arī ar metāliem, tad rodas silīcīdi, piem., magnēzija un kalcija silīcīdi, Mg₂Si un Ca₂Si. Ja šos silīcīdus sadala ar atšķ. HCl skābi, rodas silīcijūdeņraži — silāni, kas gaisā aizdegas. Si nešķīst skābēs, izņemot H₂F₂; ļoti viegli tas izšķīst HNO₃ un H₂F₂ skābju maisījumā; šķīdinātāja te ir H₂F₂ skābe, jo silīcijam piemīt liela tieksme veidot kompleksu savienojumu ar F' ioniem. Samērā viegli šķīst Si alkāliju sārmos, izspiežot ūdeņradi.



218. §. Silīcija dioksīds, SiO₂, ir plaši sastopams dabā dažādos veidos. Kristalliskā veidā tas ir kalnu kristāllā un kvarcā, nekristalliskā veidā kramā, opalā, chalcedonā, agatā u. c.

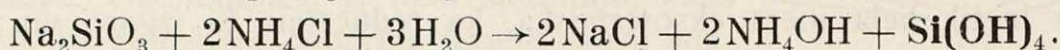
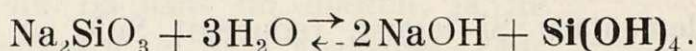
SiO₂ ir skābs oksīds. Tas redzams no tam, ka ar baziskiem oksīdiem tas spēj veidot sāļus **silikātus**. Dabā šādi silikāti kristalliskā veidā ir sastopami lielā daudzumā un ar dažādu uzbūvi, bet laboratorijā tos iegūt neizdodas.

Ūdensstikls. Ja sakausē SiO_2 ar Na_2CO_3 vai K_2CO_3 , tad negaistošais SiO_2 izspiež gaistošo CO_2 un veido silikātu.

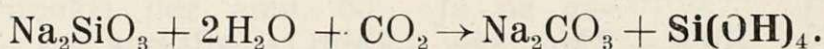


Sakausējums ir caurspīdīgs un izskatās līdzīgs stiklam. To var izšķīdināt ūdenī un tādēļ sauc par ūdensstiklu, t. i. ūdenī šķīstošu stiklu. Patiesībā tas nav stikls un tā sastāvs neatbilst kādai noteiktai formulai.

Ūdenī alkaliju silikāti ir stipri hidrolizēti; to baziskās īpašības ir gandrīz tikpat stipras kā brīviem sārmim. Tie sadala amonija sālis, pie kam nogulsņējas silicijskābe (kramskābe).



Tādēļ alkaliju silikātus ūdenī sadala visvājākās skābes, arī CO_2 gāze.



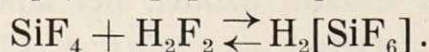
Ūdens šķīdumā stiprākā H_2CO_3 skābe izspiež silicijskābi H_4SiO_4 , turpreti sakausējumā (kur ūdens nav) negaistošais SiO_2 izspiež gaistošo CO_2 .

219. §. Silicijskābe. Gels, kas rodas, kad ūdenī izšķīdinātu silikātu sadala ar kādu skābi, satur daudz ūdens, kā jau visi geli. Gaisā un paaugstinātā temperatūrā gels pamazām zaudē ūdeni; karsējot, tam var atņemt visu ūdeni un to pārvērst par SiO_2 . Tomēr nekad neizdodas iegūt vielu ar pastāvīgu sastāvu, kas atbilstu formulām H_2SiO_3 , H_4SiO_4 vai citai kādai silicijskābei. Ķīmiskos nolīdzinājumos šīs formulas tomēr raksta aiz tā iemesla, ka dabā pastāv sālis, kas no tām ir atvasinātas. Pareizāk gan būtu rakstīt visur tur, kur silicijskābes gels rodas no šķīduma, formulu $(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$, bet tāda rakstība ir neparocīga.

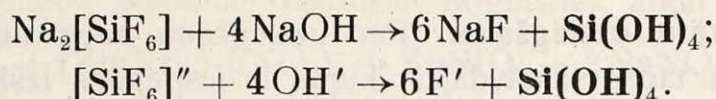
Silicijskābes gels šķīst sārmos un šķīst arī skābēs; tomēr tas nav amfoters. Šķīdums sārmos ir stipri hidrolizēts silikāts, kas mazā daudzumā satur arī SiO_3^{2-} vai $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ionus. Bet ja to izšķīdina skābē, piem., konc. HCl skābē, tad tas pāriet kolloidā stāvoklī. Ja no nogulsnēta gela atdala elektrolītus ar dialīzi (88), tad gels izšķīst arī ūdenī; rodas kolloids silicijskābes šķīdums ūdenī. Ja šķīdumam pieliek kādu elektrolītu, gels atkal izkrīt.

Ja nogulsnētu gelu vairāk reiz iztvaicē sausu ar konc. HCl skābi, tad tas skābēs vairs nešķīst; bet sārmos tas vēl šķīst.

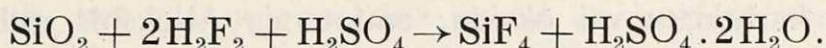
Heksafluorsilicijskābe, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. SiO_2 šķīst H_2F_2 skābē. Vispirms rodas silīcija tetrafluorīds, kas tad ar H_2F_2 skābes pārakumu rada kompleksu $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ skābi.



Heksafluorsilicijskābe (arī silicijfluorūdeņraža skābe) ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā, Tā ir stipri disociētā skābe. Ja ūdeni iztvaicē, tad kompleksā skābe sadalās par gāzveidīgo SiF_4 un gāzveidīgo H_2F_2 . Bet šās skābes sāļi, fluorsilikāti, labi kristalizējas un ir pastāvīgas. Baziskā vidē $\text{SiF}_6^{''}$ ions sašķeļas par silicijskābi un fluorionu.



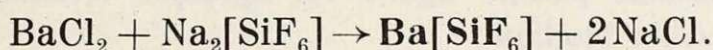
Silīcija tetrafluorīds, SiF_4 . Ja uz SiO_2 iedarbojas ar H_2F_2 vai arī ar kādu fluorīdu konc. sērskābei klātesot (kas atņem ūdeni), tad nerodas vis $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, bet silīcija tetrafluorīds, kas kā gāze atdalās no maisījuma.



Silīcija tetrafluorīds ar ūdeni viegli hidrolizējas; rodas silīciskābes gels un heksafluorsilīciskābe. Šo reakciju lieto SiO_2 un arī F' iona pierādīšanai (186).

220. §. Fluorsilikātiona, $\text{SiF}_6^{''}$, reakcijas. Fluorsilikātionu meklē tieši no analīzes, jo sodas novārijumā tas saskaldās. Ja analīzē ir klāt $\text{SiF}_6^{''}$ ions, tad anionu novārijumā atrod fluorionu un silīciskābi. Ja pirmanalīze nav šķīdīga, tad to izšķīdina atšķ. HCl skābē vai taisa ar to izvilkumu, nofiltrējot neizšķīdušo daļu.

1. Barija chlorīds dod baltas kristalliskas nogulsnes, kas nešķīst atšķ. HCl un HNO_3 skābē.

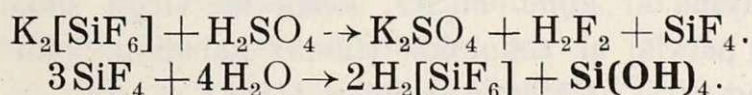


2*. Kalija sāļi dod caurspīdīgas nogulsnes bez krāsas, kas grūti saskatāmas (atšķirībā no $\text{SO}_4^{''}$ iona).



Ammonija sāļi šo reakciju netraucē.

3*. Konc. sērskābe no sausiem fluorsilikātiem karstumā atdala gāzveidīgu SiF_4 . Reakciju izdara svina vai platīna tiģelī, jo porcelāna vai stikla traukā arī F' ions dotu tādu pašu reakciju. Ja tiģeli pārklāj ar celuloīda (filma) gabalu, kam apakšpuse karājas ūdens piliens, tad piliens saduļķojas.

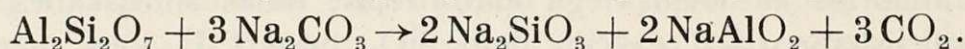
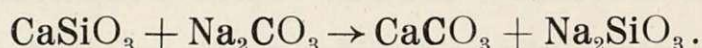


Heksafluorsilīciskābe, kas arī rodas no SiF_4 hidrolīzes, izšķīst ūdens pilienā, bet silīciskābes gels to saduļķo.

4. Mikroreakcija ar NaCl vai BaCl₂. Ar HCl paskābinātu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa ved sakarā ar mazu NaCl vai BaCl₂ (ja nav klāt SO₄²⁻) kristalliņu un novēro mikroskopā. Na₂[SiF₆] kristalizējas grūti saskatāmu (jālieto maza diafragma!) sešstūrīgu plāksni vai rozetu veidā. Ba[SiF₆] kristalizējas vītola lapu vai taisnu stabiņu veidā.

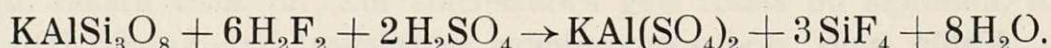
221. §. Silikātu uzslēgšana. Par uzslēgšanu sauc nešķīstoša savienojuma sadalīšanu tādās sastāvdaļās, kuŗas ir iespējams izšķīdināt. Ir divi silikātu uzslēgšanas paņēmieni: 1) silikātus sakausē ar Na₂CO₃ (laboratorijā lieto maisījumu NaKCO₃, sk. 75); 2) silikātus karsē ar H₂F₂ + konc. H₂SO₄ skābe.

Ja silikātus sakausē ar Na₂CO₃, tad rodas Na₂SiO₃, bet silikāta kations pārvēršas par karbonātu vai oksīdu; amfoterāis Al-oksīds rada alumīnātu.



Sakausējumu vispirms šķīdina karstā ūdenī, kam pielikts NaOH. Tas ieteicams tādēļ, lai pārliecinātos, vai sakausējums ir labi izdevies. To daļu, kas nešķīst ūdenī, izšķīdina atšķ. HCl skābē: ja viss izšķīst, tad sakausējums ir izdevies. Parasti gan sakausējumu tūlī šķīdina HCl skābē, iztvaicē sausu, aplej ar konc. HCl un atkal iztvaicē sausu. Šo operāciju atkārto 3 reiz, lai SiO₂ pārvērstu nešķīstošā veidā. Pēc tam atlikumu apstrādā ar atšķ. HCl skābi un atdala SiO₂ ar filtrēšanu.

Otrs uzslēgšanas veids ar H₂F₂ un konc. H₂SO₄ skābi ir parocīgāks, bet te ir nepieciešams platīna tiģelis vai bļodiņa. Kvalitatīvā analīzē gan var iztikt arī ar svina bļodiņu.



Te silīcijs aiziet SiF₄ veidā. Lai uzslēgšana būtu pilnīga, to izdara divreiz, katreiz iztvaicējot analīzi ar H₂F₂ un H₂SO₄ sausu. Beigās atlikumu izšķīdina atšķ. HCl skābē. Ja nešķīstošā silikātā jāmeklē Na vai K, tad var lietot tikai šo pēdējo uzslēgšanas veidu.

222. §. Silikātu un silīcijskābes reakcijas.

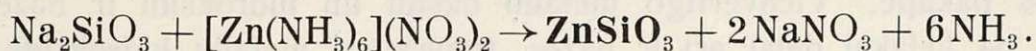
1*. CaF₂ + konc. H₂SO₄ skābe. To pirmanalīzes daļu, kas neizšķīst arī konc. HCl skābē, izžāvē un sajauc ar CaF₂, ievieto svina vai platīna tiģelī, saslapina ar konc. H₂SO₄ skābi un viegli silda. Atdalās SiF₄ gāze. Ja tiģeli pārklāj ar celluloida (filma) gabaliņu, kam apakšā karājas ūdens piliens, tad SiF₄ šo pilienu saduļķo (186).

2. Pērles reakcija. Rupji sasmalcināta analīze fosfāta pērlē neizšķīst; graudiņu kontūras paliek redzamas. Daži silikāti tomēr izšķīst.

3. Silikāti mazā daudzumā izšķīst arī sodas novārijumā. Kad novārijumu neitralizē, izkrit silīcijskābes gels.

4. NH_4Cl neneitralizētā novārijumā nogulsne silīcijskābes gelu (202).

5. **Cinka heksamminsāls** ar neneitralizētu novārijumu dod baltu cinka silikātu. Heksamminsāli dabū, ja $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ vai ZnCl_2 šķīdumam pielej NH_4OH , līdz kamēr sākumā izkritušās nogulsnes atkal izšķīst.



6*. **Ammonija molibdāts + Na-stannīts.** Neneitralizētam anionu novārijumam pielej dažus cm^3 10%-īga molibdāta un tad pa pilienam atšķ. HCl skābi līdz vāji skābai reakcijai; tad maisījumam pielej dažus cm^3 tikko pagatavota Na-stannīta (265). Ja klāt ir silikāts, tad dzidrais šķīdums kļūst zils, bet zilā nokrāsa drīz pazūd un parādās nenoteicama nokrāsa. Zilā nokrāsa rodas no kompleksās silīcijmolibdenskābes reducēšanās, kas dod zilu piecvērtīgu molibdenū. Ārkārtīgi jūtīga reakcija.

7. **Mikroreakcija.** Ja nav klāt PO_4''' un AsO_4''' , tad šķīdumā esošai silīcijskābei derīga tā pati reakcija, kas PO_4''' ionam (212); bet tad molibdāta šķīdumu gatavo bez vīnskābes.

Uz bezpelnū filtrpapīra uzliek analīzes pilienu, tam virsū skābu molibdāta pilienu, papīrīti uz sietiņa mazliet pasilda, lai rastos silīcijmolibdenskābes komplekss; tad uzliek vēl benzidīna pilienu un papīrīti tur virs trauka ar ammonjaku. Skābei neitralizējoties rodas zils plankums, kas norāda uz SiO_2 . Tveramais daudzums 1 γ SiO_2 , robežkoncentrācija 1:50000.

Cietus, skābēs nešķīstošus silikātus sakausē ar sodu Pt stiepules cilpiņā, saberž un izvelk ar ūdeni.

II. Metalli.

223. §. **Vispārīgās īpašības.** Metalliem ir dažas kopīgas raksturīgas īpašības. Metalli ir necaurspīdīgi, vairāk vai mazāk sīksti, kaļami, stiepjami un velmējami. Metalli vada elektrību un labi vada siltumu. Svaigā griezumā metalliem ir īpatnējs metāliskais spīdums. Daudziem metalliem istabas temperatūrā ir metāliska skaņa; citiem, kam ir zems kušanas punkts, metāliska skaņa ir zemās temperatūrās. Visi metalli istabas temperatūrā ir cietas vielas, vienīgi dzīvsudrabs, Hg, ir šķidr. Starp metalliem ir atrodamī arī vissmagākie elementi Os, Ir un Pt. Tomēr ir arī metalli, kuŗu īpatnējais svārs ir mazāks par 1, un tie peld ūdenim pa virsu. Metalli kā tādi nešķīst nevienā šķīdinātājā, ja tas ir salikta viela, bet tie var šķīst otrā metallā, ja tas ir šķīdrā stāvoklī. Gāzveidīgā stāvoklī metallu molekulas sastāv no viena atoma. Savienojumos metalli

ieiet tikai ar pozitīvām vērtībām. Tieksme atskaldīt valences elektronus un uzlādēties pozitīvi ir jo lielāka, jo tuvāk metalls stāv aiz cēlgāzes un jo lielāks ir tā atomsvars. Pozitīvais raksturs vislielākā mērā piemīt sārnu metalliem un starp tiem vispozitīvākais ir cezijs, Cs. Šo metallu hidroksīdi ir arī visstiprākās bāzes. Metallu oksīdu un hidroksīdu baziskais raksturs pavājinās un skābais pieaug, ja pamazinās atomsvars un paaugstinās oksidācijas pakāpe. Vienvērtīgo metallu oksīdi un hidroksīdi ir bāzes, divvērtīgo pa lielākai daļai arī ir bāzes, trīsvērtīgo metallu hidroksīdi ir amfoteri, četrvērtīgiem pārsvarā ir skābais raksturs, bet piecvērtīgie jau ir noteikti skābi. Viena un tā paša metalla zemākie oksīdi var būt baziski, bet augstākie skābi.

Sārnu jeb alkaliju metalli.

224. §. Elementu periodiskajā sistēmā sārnu metalli atrodas vienu vietu aiz cēlgāzēm; tie ir Li, Na, K, Rb, un Cs. Tiem ir tikai 1 valences elektrons, kas viegli atskaldās. Sārnu metalli ir ļoti nepastāvīgi: visi tie ļoti enerģiski sadala ūdeni, izspiežot no tā ūdeņradi, un veido hidroksīdus.



Tiem visiem ir arī zems kušanas punkts. To hidroksīdi ir visstiprākās bāzes, un hidroksīdiem nav iespējams atņemt ūdeni ar karsēšanu. Arī karbonāti karstumā nesadalās. Brīvā veidā sārnu metallus var iegūt, elektrolizējot to sakausētas sāļis vai hidroksīdus. Istabas temperatūrā sārnu metalli ir mīksti un tos viegli var sagriezt ar nazi. Tie viegli oksidējas, tādēļ tos uzglabā petrolejā. Gaisā sadegot, sārnu metalli neveido vis oksīdu, bet peroksīdu; tikai litijs sadeg par oksīdu. Visas sārnu metallu sāļis ar maz izņēmumiem viegli šķīst ūdenī, tādēļ to ionu analītiskai atrašanai ir tikai neliels skaits noderīgu nogulsnešanas reakciju. Visu sārnu metallu sāļis karstumā izgaist un krāso tumšu degļa liesmu raksturīgā krāsā; šo īpašību izmanto analītiskās reakcijās.

Litijs. Li = 6,94.

Kārtības skaitlis 3. Vērtība +I. Īp. sv. 0,534; k. p. 186°.

225. §. Dabā litijs ir sastopams dažos diezgan retos silikātos: lepidolitā $(\text{Li}, \text{K})_2\text{F}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, spoldumenā $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ un ambiglonitā $\text{AlPO}_4 \cdot \text{LiF}$. Mazā daudzumā litijs ir atrodams arī augsnā, no kuras to uzņem dažī augi, piem., tabaka. Brīvu metallu iegūst, elektrolizējot sakausētu litija chlorīdu, LiCl .

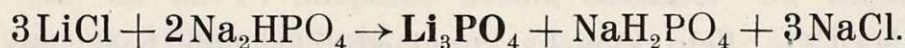
Īpašības. Litijs ir visvieglākais metalls: tā Īp. sv. ir 0,534 un tas peld pa virsu pat petrolejas ēterim. Metallisks Li ir diezgan sīksts; to var iz-

vilkst par stiepu un izvelmēt par skārdu. Mazi Li daudzumi, piekausēti citiem metāliem, piem., svinam un kalcijam, uzlabo to mehāniskās īpašības. Ūdenī Li sadala daudz lēnāk nekā Na un gaisā sadegot veido oksīdu. Li viegli savienojas ar H_2 par hidrīdu, LiH , un ar N_2 par nitrīdu, Li_3N . No citiem sārmu metāliem Li atšķiras ar to, ka litija karbonāts un fosfāts grūti šķīst ūdenī.

Reakcijas.

1. Na_2CO_3 neitrālā vai baziskā šķīdumā dod baltas nogulsnes, Li_2CO_3 , kas paliek lielākas, ja šķīdumu uzvāra, jo karstā ūdenī litija karbonāts šķīst mazāk nekā aukstā. Ja klāt ir lielā daudzumā citi anioni (nitrāts, sulfāts, chlorīds), tad litija karbonāta šķīdība palielinās, un reakcija kļūst nejutīga. Pie 0° Li_2CO_3 šķīst $1,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ūdens.

2*. Na_2HPO_4 dod ar litija sāļiem baltas nogulsnes, trešējo litija fosfātu. Karstumā reakcija ir jutīgāka.



Pēc reaģenta pielikšanas ieteicams analīzei piepildināt amonjaku līdz vāji baziskai reakcijai. Pie 0° Li_3PO_4 šķīst $0,04 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ūdens.

3*. **Liesmas reakcija.** Sarkana liesma.

Litiju var atdalīt no citiem sārmu metāliem, ja to sāļi pārvērš par chlorīdiem un sausos chlorīdus apstrādā ar absolūtā alkohola un ētera maisījumu. $LiCl$ izšķīst, citu sārmu metālu chlorīdi nešķīst.

Natrijs. $Na = 23,0$.

Kārtības skaitlis 11. Vērtība $+I$. Īp. sv. $0,97$; k. p. 98° .

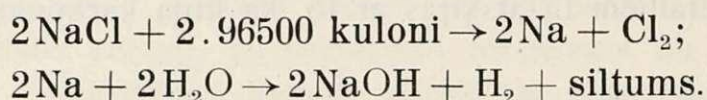
226. §. **Dabā** natrijs ir ļoti izplatīts laukšpata albīta, $NaAlSi_3O_8$, veidā. Laukšpātiem sairstot, Na ir pārgājies šķīstošā veidā un kā $NaCl$ ar lietus ūdeņiem ieskalots jūrā, kur $NaCl$ saturs ir ap 3% . Otrs ļoti izplatīts Na minerāls ir akmensāls, kas radusies $NaCl$ izkristalizējoties no jūras ūdens. Zemes garozā Na ir ap $2,75\%$ no kopsvara.

Iegūst metāllisku Na, elektrolizējot sakausētu $NaOH$. To lieto dažādām reducēšanām, natrija amīda, $NaNH_2$, un natrija peroksīda ražošanai.

Īpašības. Istabas temperatūrā Na ir mīksts metāls; to var viegli saspiest ar pirkstiem. Svaigā griezumā tam ir metāllisks spīdums, bet gaisā tas drīz oksidējas. Labi vada siltumu un elektrību. Ļoti enerģiski sadala ūdenī, dažreiz aizdegdamies ar liesmu. Gaisā sadegot, Na rada peroksīdu. Metāllisku Na uzglabā petrolejā vai parafīnēļļā.

Svarīgākie Na savienojumi ir dabas produkts vāramā sāļš, $NaCl$, natrija hidroksīds, $NaOH$, natrija karbonāts jeb soda, Na_2CO_3 , un natrija peroksīds, Na_2O_2 .

NaOH iegūst, elektrolitiski sadalot NaCl ūdens šķīdumā. Pie katoda tad atdalās Na, kas tūlīt reaģē ar ūdeni, izspiežot ūdeņradi. Pie anoda atdalās brīvs hlors. Ūdeņradis un hlors ir izmantojami blakus produkti, kas samazina NaOH ražošanas izdevumus.



Agrāk NaOH ieguva, reaģējot ar Ca(OH)₂ uz Na₂CO₃.

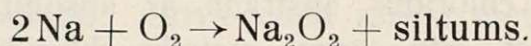


Pēc CaCO₃ nofiltrēšanas šķīdumā paliek NaOH.

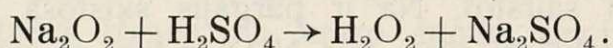
NaOH ir cieta balta viela. No gaisa NaOH pievelk ūdeni un oglekļa gāzi, tādēļ tas uzglabājams labi noslēgtos traukos. Ķīmiskā rūpniecībā un laboratorijā to lieto kā stipru bazi. To lieto arī ziepju vārīšanai un tādēļ tautā sauc par ziepju zālēm.

Sodu, Na₂CO₃, lieto ķīmiskā rūpniecībā kā lētu bazi, bez tam rūpniecībā un mājturībā to lieto kā mazgāšanas līdzekli.

Natrija peroksidu, Na₂O₂, iegūst no Na metalla, to sadedzinot ar gaisa skābekli. Tā kā Na metalls ir ļoti bagāts ar ķīmisko enerģiju, tad viena daļa no degšanas siltuma iziet endotermiskā peroksida veidošanai.



Blakus peroksīdam nelielā daudzumā rodas arī Na oksīds. Oksīdam nav nekādas praktiskas nozīmes. Peroksīds ir dzeltenā krāsā. To lieto kā spēcīgu oksidētāju. Vienu daļu natrija peroksīda pārstrādā par ūdeņraža peroksīdu, to sadalot ar atšķ. sērskābi un destillējot zem pamazināta spiediena.

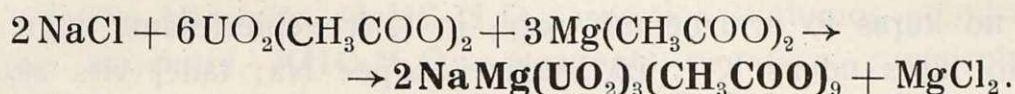


227. §. Reakcijas. Na⁺ ionam nav labu nogulsnešanas reakciju. Ja analizē ir daudz Na, tad izdodas šādas reakcijas.

1. Kalija heksahidroksiantimonāts (287), K[Sb(OH)₆], baziskos šķīdumos nogulsnē baltu kristāllisku Na[Sb(OH)₆]. Ja analīzes šķīdums ir skābs, to neutralizē un pataisa bazisku ar KOH. Ammonija sāļu klātbūte traucē, jo tad reaģents sadalās, un nogulsnejas antimona pentoksīda hidrāts, Sb₂O₅ · xH₂O. Ammonija sālis aizden ar izkarsēšanu. Litija ions arī dod šo reakciju.

Reaģentu sagatavo šādi: 0,5 g K[Sb(OH)₆] vāra ar 10 cm³ n KOH un dažiem cm³ H₂O₂, ļauj atdzist un filtrē. Laba tiesa ņemtās sāls paliek neizšķīdusi. Reaģentu var uzglabāt ilgāku laiku.

2. **Magnezija uranilacetāts** ar Na' šķīdumiem dod iedzeltenas kristalliskas nogulsnes — trīskārtēju natrija magnezija uranilacetātu.



Reaģentu pagatavo, izšķīdinot 3 g uranilacetāta un 6 g magnezija acetāta 100 cm³ atšķ. etiķskābes. Neizšķīdušo atlikumu nofiltrē. Reaģentu var uzglabāt ilgu laiku.

3*. **Liesmas reakcija.** Visas natrija sāļi, izņemot tikai dažus dabiskus silikātus, krāso tumšo degļa liesmu raksturīgā dzeltenā krāsā. Šī nokrāsa rodas arī no visai niecīgiem Na piemaisījumiem, kas atrodas visās vielās un arī gaisa putekļos. Bet ja Na ir maz, tad liesmas dzeltenā nokrāsa drīz pazūd; turpretī, ja Na analizē ir klāt vērā ņemamā daudzumā, tad liesma paliek spilgta ilgāku laiku.

Lai novērotu Na arī dabiskos silikātos, tos samaisa ar tīru CaSO₄, kas nesatur Na, un uz Pt stiepuļes liesmā sakausē. Ca izspiež Na no silikāta, un liesma kļūst dzeltena.

4*. **Mikroķīmiska reakcija ar bismuta sulfātu.** Analizes pilienu uz priekšmeta stikliņa sajauc ar pilienu 2n sērskābes un iztvaicē sausu, lai natrijs būtu sulfāta veidā. Sauso atlikumu saslapina ar pilienu 2n sērskābes un pilienu vāji skābā Bi-nitrāta šķīduma (1 g BiONO₃ izšķīdina pēc iespējas mazā 2n HNO₃ daudzumā un atšķaida ar ūdeni līdz 100 cm³) un lēni koncentrē uz mikrodegļa: kristalizējas divkārtšais natrija-bismuta sulfāts, 3Na₂SO₄ · 2Bi₂(SO₄)₃ · 2H₂O, tievu taisnu stabiņu veidā, ko novēro mikroskopā. Kristallu forma, atkarībā no natrija koncentrācijas, mainās: koncentrētos šķīdumos rodas tievi un gaļi, atšķaidītos īsāki un resnāki kristalli, bet vienmēr ar raksturīgu izskatu. Tveramais daudzums 0,04 γ Na.

Ja klāt ir arī kalijs, tad kristalizējas arī tas ka divkārtšā sāls ar līdzīgu sastāvu, bet kalija sāls kristalliem ir sešstūrīgu lapiņu forma, kas viegli atšķirama no natrija kristalliem. Tā ar vienu reakciju var atrast abus kationus visās to daudzumu attiecībās starp 1:100 un 100:1. Tveramais daudzums 0,2 γ K.

Magnijs šo reakciju traucē tikai tad, ja ir klāt visi trīs kationi lielā daudzumā: tad rodas četrkārtēja sāls, natrija-kalija-magnija-bismuta sulfāts, kas kristalizējas lēcu veidā. Ja analīzi atšķaida, dabū atkal raksturīgos natrija un kalija kristallus atsevišķi.

Kalijs. K = 39,10.

Kārtības skaitlis 19. Vērtība +I. Īp. sv. 0,86; k. p. 63°.

228. §. Dabā K ir sastopams kopā ar Na. Pirmatnējie K ieži ir laukšpats ortoklass, KAlSi₃O₈, un biotīts. Šie ieži pamazām sairst,

un kalijijs pāriet ūdenī šķīstošos savienojumos. Tikai daļa no izšķīdušā K kopā ar Na ir ieskalota jūrā; lielākā daļa ir absorbēta zemes virskārtā augsnā, no kuņas to ir uzņēmuši augi, jo K ir nepieciešama augu sastāvdaļa. No jūras ūdens K ir izkristalizējies pēc Na; tādēļ virs akmeņsāls slāņiem atrod K minerālus silvinu, KCl, kainītu, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, karnallitu, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, u. c. Lielī K minerālu slāņi atrodas Vācijā Stasfurtē, Francijā, Krievijā Urālu kalnos un Z. Am. Savienotajās valstīs. Gadā iegūst ap 2.000.000 tonnu, lešot kā K_2O , kalija minerālu. Visvairāk to izlieto lauksaimniecības vajadzībām par mākslīgiem mēsliem. Zemes garozā K daudzums ir aplēsts ap 2,58%.

Iegūst brīvu K metālu, tāpat kā Na, elektrizējot sakausētu KOH. Praktiskas nozīmes metalliskam kalijam nav.

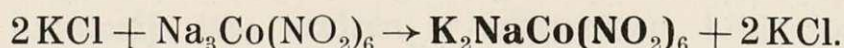
Īpašības. Svaigā griezumā K ir balts kā sudrabs ar iezilganu nokrāsu. Istabas temperatūrā tas ir vasku mīkstumā, viegli stiepjams un kaļams. K daudz enerģiskāk sadala ūdenī nekā Na un, nākot sakarā ar ūdeni, tūlī aizdegas.

Oksīds un peroksīds. Kalija oksīdu iegūst, oksidējot K metālu ar saistītu skābekli, piem., ar KNO_3 : $2\text{KNO}_3 + 10\text{K} \rightarrow 6\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$. Oksīds ir baltā krāsā un ļoti higroskopisks. Ja K metālu sadedzina gaisā, tad rodas tetroksīds, K_2O_4 , kas sastāv no peroksīda un skābekļa molekulas savienojuma $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$. Praktiskas nozīmes ne oksīdam, ne peroksīdam nav, jo visas oksidēšanas var izdarīt ar tikpat spēcīgu, bet daudz lētāku nātrija peroksīdu.

Kalija hidroksīdu, KOH, iegūst tāpat kā NaOH: 1) elektrolītiski sadalot KCl, pie kam blakus produkti ir H_2 un Cl_2 , un 2) iedarbojoties ar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uz K_2CO_3 . Kalija hidroksīdu laiž tirgū cietā veidā, izlietu standziņās. To lieto laboratorijās kā CO_2 un H_2O uzsūcēju un stipru bāzi. Rūpniecībā to lieto tikai tur, kur to nevar aizstāt ar daudz lētāko NaOH, piem., mīksto ziepju vārišanai.

229. §. Reakcijas. Kalija sālis viegli šķīst ūdenī. Grūti šķīst tikai perchlorāts, KClO_4 , bitartrāts, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, chlorplatināts, K_2PtCl_6 un kobaltinitrīts, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$.

1*. Nātrija kobaltinitrīts, $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, ja to pieliek sausā veidā, neitrālos un etiķskābos šķīdumos nogulsnē dzeltenu kristallisku kalija nātrija kobaltinitrītu.



Stiprās minerālskābēs nogulsnes šķīst; baziskā vidē sadalās reaģents. Tādu pašu reakciju dod arī ammonija sālis.

2. Chlorpārskābe, HClO_4 , nogulsnē baltu kristallisku KClO_4 , kas maz šķīst ūdenī un nešķīst alkoholā. Ammonija ions netraucē.

3*. **Heksafluorsilicijskābe**, H_2SiF_6 , nogulsnē baltu šķietami amoriu K_2SiF_6 . Ammonija ions netraucē.

4. **Natrija bitartrāts**, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, neitrālos šķīdumos nogulsnē baltu kristallisku bitartrātu, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Reaģentu pagatavo, samaisot ekvivalentos daudzumos vīnskābi un natrija tartrātu. Reakcija nav jūtīga, jo rodas pārsātināti šķīdumi.

5*. **Liesmas reakcija**. Gaistošas K sālis nokrāso tumšu degļa liesmu violetsārtu. Ja klāt ir arī Na, tad Na dzeltenā nokrāsa to pārsedz. Tādā gadījumā liesmu aplūko caur 2 kobaltstikliem; tad K liesma izskatās sārta.

Mikroreakcijas. 6*. **Bismuta sulfāta reakcija**. Sk. 227.

7. **Chlorplatināta reakcija**. Siltu analīzes pilienu ved sakarā ar 10% -īgu $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ pilienu un novēro mikroskopā. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ kristalizējas dzidros citrondzeltenos oktaedros. Līdzīgu reakciju dod arī NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ un Tl^+ . Tveramais daudzums 0,01 γ K⁺.

8. **Tripelnitrita reakcija**. Siltu, sakoncentrētu analīzes pilienu ved sakarā ar $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ pilienu (sk. 265) un novēro mikroskopā. $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ kristalizējas tumšbrūnu, gandrīz melnu kubu veidā. NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ un Tl^+ dod tādu pašu reakciju. Tveramais daudzums 0,2 γ K⁺.

Sārmzemju metalli.

230. §. Tā sauc metālus, kas pēc savām ķīmiskajām īpašībām stāv vidū starp sārmu metāliem no vienas un īstiem zemes metāliem, kuņu tipiskākais pārstāvis ir alumīnijs, no otras puses. Šo metālu hidroksīdi, izņemot $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ir stipras bāzes, tomēr ūdenī šķīst maz; to karbonāti ir ļoti pastāvīgi zemās temperatūrās, bet augstās temperatūrās sadalās. Turpretī sārmu metālu karbonāti nesadalās arī augstās temperatūrās, bet Al karbonāts nemaz nav iegūstams arī zemā temperatūrā. Šādas īpašības gan piemīt tikai kalcijam, stroncijam un barijam, pa daļai arī magnēzijam; tomēr šai grupai pieskaita arī berilliju, kas pēc savām īpašībām, tuvāk stāv alumīnijam. Visi šie metāli — (Be, Mg, Ca, Sr un Ba) savienojumos ir pozitīvi divvērtīgi; visi tie brīvā veidā ir ļoti bagāti ar ķīmisko enerģiju.

Magnezijs jeb magnijs. Mg = 24,32.

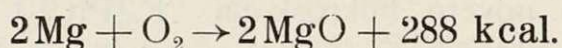
Kārtības skaitlis 12. Vērtība +II. Īp. sv. 1,75; k. p. 651°.

231. §. **Dabā** magnēzija savienojumi ir ļoti izplatīti. Pazīstamākie minerāli ir dolomīts, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, magnēzīts, MgCO_3 , kainīts, KCl. $\cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, karnallīts, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, un silikāti talks, asbests, serpentīns u. c. Zemes garozā magnēzijs ieņem 2,24% pēc svara.

Iegūst brīvu Mg metālu, elektrolītiski sadalot bezūdens MgCl_2 .

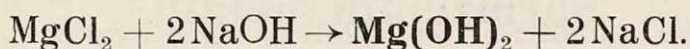
Īpašības. Mg ir balts kā sudrabs metalls, cietāks par alvu. Paaugstinātā temperatūrā tas ir stiepjams un kaļams. Gaisā tas pārklājas ar plānu oksīda kārtiņu, kas to pasargā no tālākas oksidēšanās. Ūdenī tas nešķīst, bet ar mazu daudzumu J₂ to var aktivēt, un tad tas sadala ūdenī un darbojas kā spēcīgs reducētājs. Sausa pulvera veidā Mg lieto par reducētāju tad, kad jāreducē tādi oksīdi, ko ogleklis nespēj reducēt, piem., SiO₂. Sadegot ar gaisa skābekli vai ar citu elementu oksīdiem, Mg attīsta daudz siltuma un izstaro ļoti spožu gaismu, kas ir bagāta ar ķīmiski aktīviem stariem; tādēļ to lieto mākslīgas gaismas radīšanai fotografējot tumšā vietā. Mg viegli savienojas arī ar slāpekli un rada nitridu, Mg₃N₂.

Magnezija oksīds, MgO, rodas, ja Mg metālu sadedzina gaisā. Reakcijā attīstās daudz siltuma.



Parasti MgO iegūst, karsējot minerālu magnezītu, MgCO₃, kas samērā zemā temperatūrā zaudē CO₂ un pārvēršas par MgO. Tas ir irdena balta viela ar ļoti augstu (ap 3000°) kušanas temperatūru. Sakausētā veidā tas nešķīst pat stiprās skābēs; no tā gatavo magnezija irbuļus, ko lieto laboratorijā platīna stiepules vietā. Ar ūdeni MgO savienojas ļoti lēni.

Magnezija hidroksīdu, Mg(OH)₂, dabū, ja kādu ūdenī izšķīdinātu magnija sāli sadala ar sārmi.

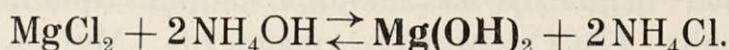


Tas šķīst ūdenī ļoti maz, un šķīdums ir vāja bāze, vājāka nekā NH₄OH, jo pēdējais pa daļai nogulsnē Mg(OH)₂ no Mg sāļu šķīdumiem. No Mg sālim ievērojamākās ir chlorīds, MgCl₂ · 6 H₂O; šo pašu sāli iegūst bez kristalizācijas ūdens, karsējot kopā ar NH₄Cl, un izlieto Mg metāla ražošanai. Sulfātu, MgSO₄ · 7 H₂O, ko sauc par rūgto sāli, un bazisko karbonātu, 3 MgCO₃ · MgO · 3 H₂O, ar nosaukumu magnesia alba lieto medicīnā.

232. §. Reakcijas.

1. Alkaliu sārmī un Ba(OH)₂ kvantitatīvi nogulsnē Mg⁺⁺ ionu kā baltu želatīnveidīgu hidroksīdu, Mg(OH)₂. Nogulsnes neizkrīt, vai izkrīt nepilnīgi, ja klāt ir amonija sālis, kas samazina OH' ionu koncentrāciju (71).

2. NH₄OH tikai pa daļai nogulsnē Mg⁺⁺ ionu kā hidroksīdu, jo reakcija ir apgriezeniska. Ja analīzei pieliek kādu amonija sāli, nogulsnes atkal izšķīst.



MgCl₂ šķīdumu, kas satur tik daudz NH₄Cl, ka NH₄OH vairs nerada nogulsnes, sauc par magnezija mikstūru. To lieto fosforskābes un arsenskābes nogulsnēšanai un kvantitatīvai noteikšanai.

3. $K_4Fe(CN)_6$ neitrālā vai baziskā šķīdumā rada baltas kristalliskas nogulsnes, $MgK_2Fe(CN)_6$. Ja šķīdumā ir klāt arī NH_4^+ ions, tad rodas trīskārteja sāls, $MgKNH_4Fe(CN)_6$. Mg^{++} iona nogulsnešana nav pilnīga.

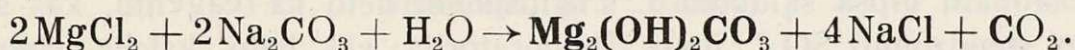
4*. Na_2HPO_4 vai $(NH_4)_2HPO_4$ šķīdums, kas satur NH_4OH un daudz NH_4Cl , nogulsnē baltu kristallisku magnēzija ammonija fosfātu. No ļoti koncentrētiem Mg^{++} iona šķīdumiem izkrīt amorfas nogulsnes.



Nogulsnes viegli izšķīst etiķskābē.

5*. **Chinalizarins.** Analīzi, no kuņas jau atdalīti iepriekšējo grupu kationi, iztvaicē sausu, un atlikumu, pēc ammonija sāļu izkūpināšanas, izšķīdina dažos pilienos atšķ. HCl skābes, atšķaida ar ūdeni un, ja vajadzīgs, filtrē. Skābam filtrātam pieliek dažus pilienus reaģenta (15 mg chinalizarina 100 cm³-os alkohola) un pēc tam NaOH pārākumā. Pārslainas nogulsnes rudzu puķu krāsā norāda uz Mg^{++} . Traucē PO_4''' .

6. Na_2CO_3 karstumā nogulsnē baltu bazisku karbonātu.



7*. **Mikroreakcija ar $NaNH_4HPO_4$.** Siltu, neitrālu un sakoncentrētu analīzes pilienu (vai tā sauso atlikumu) ved sakarā ar 0,1% -īgu $NaNH_4HPO_4$ pilienu, apgaro acumirkli ar NH_3 virs 2n (!) NH_4OH pudeles kakla un novēro mikroskopā. $Mg NH_4HPO_4 \cdot 6H_2O$ sākumā parādās spārnainu kristallu veidā, kas vēlāk pieņem trapezu un X formas. Liels Li daudzums traucē; tādā gadījumā Mg^{++} iepriekš jānogulsnē ar $Ba(OH)_2$. Tveramais daudzums 0,02 γ Mg^{++} .

Kalcijs. Ca = 40,08.

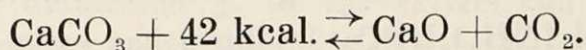
Kārtības skaitlis 20. Vērtība +II. Īp. sv. 1,55; k. p. 810°.

233. §. **Dabā** Ca sastopams kā kalcija karbonāts, $CaCO_3$, (kaļķakmens, krīts, marmors), ģipsis, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, anhidrits, $CaSO_4$, dolomīts, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, fosforīts, $Ca_3(PO_4)_2$, fluorīts, CaF_2 , u. c. Dzīvnieku kauli satur kalcija karbonātu un fosfātu.

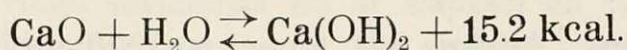
Iegūst metallisku kalciju, elektrolizējot sakausētu bezūdens kalcija hlorīdu kopā ar fluorīdu. Metalla veidā to maz lieto. Ļoti mazā daudzumā piekausēts svinam (0,04%), tas stipri palielina svina izturību.

Īpašības. Ca ir balts kā sudrabs metāls, mazliet cietāks par svinu, bet pēc izskata līdzīgs alumīnijam. Gaisā tas ir stabils, jo pārklājas ar plānu oksīda kārtiņu, kas to sargā no tālākas oksidēšanās. Ūdenī tas šķīst, izspiežot ūdeņradi; oksīda kārtiņa to te nesargā; jo CaO šķīst ūdenī. Metallisks Ca karstumā savienojas ar H_2 par hidrīdu, CaH_2 , un ar N_2 par nitrīdu, Ca_3N_2 .

Kalcija oksids, CaO, ir balta viela ar ļoti augstu kušanas temperatūru ap 2500°. To iegūst termiskā disociācijā no kalcija karbonāta, karsējot to pāri 800°.



Reakcija ir apgriezeniska, jo zemā temperatūrā CO₂ atkal pievienojas CaO un veido CaCO₃. Kalcija oksidu sauc par nedzēstiem jeb neveldzētiem kaļķiem. Gaisā CaO kāri uzsūc ūdeni un CO₂. Ja CaO aplej ar ūdeni, tad rodas **hidroksids, Ca(OH)₂**, pie kam atdalās siltums.



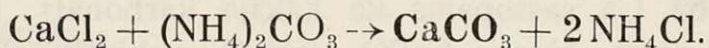
Ja ūdens nav ņemts par daudz, tad apdedzinātie kaļķakmeņi sairst par sausu baltu pulveri, ko sauc par dzēstiem jeb veldzētiem kaļķiem.

Ca(OH)₂ šķīst ūdenī nelielā daudzumā: pie 0° 0,13 g/100 cm³ ūdens, bet pie 100° tikai 0,06 g; karstā ūdenī tā šķīdība ir mazāka. Ūdens šķīdums ir stipra baze.

Ģipsis ir kristallisks kalcija sulfāta hidrāts, **CaSO₄ · 2H₂O**. Laboratorijā piesātinātu ģipša šķīdumu t. s. ģipšūdeni lieto kā reaģentu, kas satur noteiktu daudzumu SO₄^{''} ionu. Laboratorijā vēl lieto kalcija chlorīdu, **CaCl₂**. Tas kristalizējas ar 6 molekulām ūdens. Sauss, bezūdens CaCl₂, ko dabū, ja izkarsē kristalizēto hidrātu, kāri pievelk ūdeni. To lieto kā neitrālu susināmo līdzekli gāzes un šķīdumu žāvēšanai.

234. §. Reakcijas. No kalcija sālim ūdenī nešķīst oksalāts, karbonāts, fluorīds un fosfāts, maz šķīst sulfāts (ģipsis), tikai 0,208 g 100 cm³ ūdens istabas temperatūrā. Ūdenī, kas satur CO₂ gāzi, nelielā daudzumā šķīst CaCO₃, pārvēršoties par bikarbonātu Ca(HCO₃)₂, (ciets ūdens). Atšķ. HCl un HNO₃ skābēs šķīst visas kalcija sāļi.

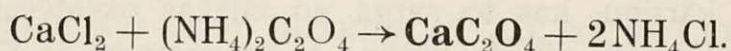
1. Ammonija karbonāts neitrālā un baziskā šķīdumā rada lielas baltas nogulsnes, kas karstumā kļūst kristalliskas un mazas.



Ja šķīdumā ir daudz ammonija sāļu, tad nogulsnešana nav pilnīga, jo CaCO₃ nelielā daudzumā šķīst karstā koncentrētā NH₄Cl šķīdumā. Tāpat ka (NH₄)₂CO₃ reaģē arī Na₂CO₃.

2. Sērskābe un sulfāti nogulsnē **CaSO₄**; šķīdumā vēl paliek tik daudz Ca⁺⁺ iona, ka to var pierādīt ar citām nogulsnešanas reakcijām.

3*. Ammonija oksalāts nogulsnē kristallisku kalcija oksalātu arī no ļoti atšķaidītiem Ca⁺⁺ iona šķīdumiem.



Nogulsnes nešķīst etiķskābē; tomēr reakcija ir jutīgāka ammonjakālos šķīdumos. Stiprās minerālskābēs nogulsnes izšķīst.

4*. $K_4Fe(CN)_6$ neitrālos un baziskos šķīdumos karstumā nogulsnē fiedzeltenu $CaK_2Fe(CN)_6$. Ja šķīdumā ir klāt ammonija sālis, tad rodas trīskārtēja sāls, $CaKNH_4Fe(CN)_6$. Tadu pašu reakciju dod arī Mg^{++} ions.

5*. **Liesmas reakcija.** Gaistošas kalcija sālis krāso tumšu degļa liesmu kļieģeļa sarkanumā. Izdarot šo reakciju, jāņem vērā, ka Ca zīmes ir atrodamas gandrīz visos šķīdumos, kas apstrādāti stikla traukos; arī putekļi gaisā satur kalciju.

6*. **Mikroreakcija ar H_2SO_4 .** Analizes pilienu uz priekšmeta stikliņa lēni iztvaicē, sauso atlikumu saslapina ar pilienu 2n H_2SO_4 un pilienu 2n HCl un atkal lēni koncentrē, līdz gar piliena malām sāk parādīties kristalli, tad novēro mikroskopā. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalizējas gaļās adatās, kas sākumā sargrupētas gar piliena malām; atkarībā no Ca^{++} koncentrācijas kristalli var būt arī īsāki un plataki, bet tad divņformās ar slīpi uz abām pusēm nošķeltiem vai iešķeltiem galiem. Reakciju var traucēt trīsvērtīgie kationi, ja tie ir klāt lielā daudzumā. $SrSO_4$ un $BaSO_4$ nekristalizējas adatās, tādēļ viegli atšķīrāmi. Tveramais daudzums 0,4 γ Ca^{++} .

Stroncijs. $Sr = 87,63$.

Kārtības skaitlis 38. Vērtība +II. Īp. sv. 2,6; k. p. 752°.

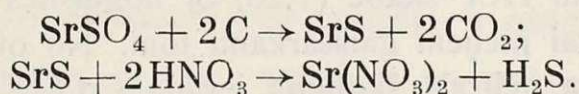
235. §. **Dabā** stroncija savienojumi sastopami ļoti reti. Visbiežāk sastopamie minerāli ir celestīns, $SrSO_4$, un stroncianīts $SrCO_3$; tie abi lielākā daudzumā atrodami Anglijā. Atsevišķi celestīna gabaliņi ir sastopami arī Latvijas ģipša atradnēs.

Iegūst metallisku Sr, elektrolizējot $SrCl_2$ un KCl sakausējumu.

Īpašības. Sr ir balts kā sudrabs metāls, mīksts kā svins. Gaisā ātri pārklājas ar oksīda kārtiņu. Šķīst ūdenī, izspiežot ūdeņradi. Metallam praktiskas nozīmes nav.

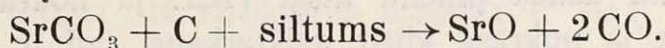
Stroncija savienojumiem arī nav lielas praktiskas nozīmes. Stroncija chlorātu un nitrātu lieto krāsainām ugunīm.

Stroncija savienojumus pagatavo no celestīna (tas no piemaisījumiem ir zilā krāsā), to reducējot ar ogli par sulfīdu, SrS , un pēdējo izšķīdinot skābēs un pārkristalizējot.



Stroncija sālis pēc ķīmiskām īpašībām ir līdzīgas kalcija sālim, tikai tās ir pastāvīgākas un to šķīdība ir lielāka vai mazāka.

Oksīdu, SrO , iegūst no karbonāta, $SrCO_3$, to karsējot kopā ar oglekli, jo CC_2 atdalās augstā temperatūrā un tādēļ to iepriekš reducē par CO, lai nebūtu pretreakcijas.



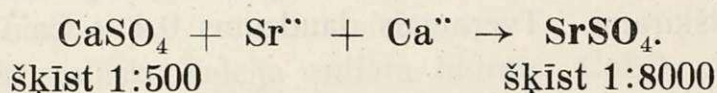
SrO gaisā vēl stiprāk pievelk ūdeni un ogļskābes gāzi nekā CaO .

Hidroksids, Sr(OH)₂. Ja ūdenī izšķīdinātai Sr sāļi pielej NaOH, tad no šķīduma kristalizējas stroncija hidroksida oktohidrāts, **Sr(OH)₂ · 8H₂O**. Ūdenī šķīst vairāk nekā Ca(OH)₂; istabas temperatūrā piesātināts šķīdums satur 0,7%, bet pie 100° 18,6% SrO. Šķīdums ir ļoti stipra bāze.

Reakcijas. Ūdenī nešķīst karbonāts, SrCO₃, un oksalāts, SrC₂O₄ (1 : 17000); maz šķīst sulfāts, SrSO₄, (1 : 8000) un chromāts, SrCrO₄, (1 : 830).

1. **Ammonija karbonāts** nogulsnē kristallisku SrCO₃. Ja klāt ir daudz ammonija sāļu, tad nogulsnešana ir nepilnīga.

2*. **Ģipšūdens** (piesātināts CaSO₄ · 2H₂O šķīdums). Ja neitrālam analīzes šķīdumam pieliek līdzīgu tilpumu ģipšūdens un maisījumu sākarsē līdz viršanai, tad SrSO₄ duļķes parādās ne vēlāk kā pēc 1 minūtes. Reakcija norit uz sulfātu šķīdības starpības pamata.

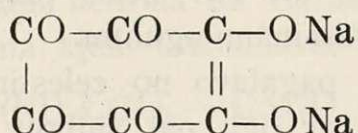


3*. **Sērskābe un sulfāti** nogulsnē SrSO₄. Istabas temperatūrā nogulsnešana ir nepilnīga; bet ja analīzi (vislabāk neitrālu) karsē pie 100° 15 minūtes ar SO₄²⁻ ionu pārākumā, tad Sr²⁺ iona nogulsnešana ir gandrīz kvantitatīva. Tas jāņem vērā Sr atdalot no Ca.

4. **K₂CrO₄** neitrālā šķīdumā nogulsnē iedzeltenu SrCrO₄, kas viegli izšķīst etiķskābē. K₂Cr₂O₇ nogulsnes nerada.

5*. **Liesmas reakcija.** Karminsarkana liesma.

6*. **Mikroreakcija ar Na-rodiconātu.** Ba²⁺ un Sr²⁺ neitrālā šķīdumā rada brūnsarkanas nogulsnes ar Na-rodiconātu,



Ca ne. Ļoti atšķaidītā HCl skābē (1:20) Sr nogulsnes zaudē savu nokrāsu, Ba nogulsnes ne, tikai pieņem gaišsarkanu toni. No otras puses var izslēgt arī Ba²⁺ iedarbību, ja neitrālā šķīdumā ievada CrO₄²⁻: tad BaCrO₄ nešķīst, bet SrCrO₄ šķīst pietiekamā daudzumā, lai vēl reaģētu ar rodiconātu.

Uz filtrpapīra uzliek neitrālu analīzes pilienu, tam virsū 5%-īgu Na-rodiconāta pilienu. Ja brūnsarkana nokrāsa neparādās, tad nav klāt ne Ba²⁺, ne Sr²⁺. Ja nokrāsa parādās, tad var būt klāt abi. Tad brūnsarkana plankumam uzliek pilienu atšķ. HCl: ja nokrāsa pazūd, tad ir klāt tikai Sr²⁺; bet ja nokrāsa kļūst gaišsarkana, tad ir klāt Ba²⁺, un Sr²⁺ vēl jāmeklē citos apstākļos, izslēdzot Ba²⁺ ar K₂CrO₄.

Sr⁺⁺ meklē uz filtrpapīra, kas piesūcināts ar K₂CrO₄ un izžāvēts. Neitrālu analīzes pilienu uzliek uz tāda filtrpapīra un tam virsū, pēc 1 minūtes, pilienu rodiconāta: brūnsarkans plankums norāda uz Sr⁺⁺. Šo reakciju traucē visi smagie metāli. Rodiconāta šķīdums katrreiz jāgatavo svaigs. Tveramais daudzums: Ba⁺⁺ 0,6 γ, robežkoncentrācija 1 : 90 000, Sr⁺⁺ 4 γ, robežkoncentrācija 1 : 12 000.

Barijs. Ba = 137,36.

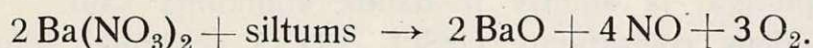
Kārtības skaitlis 56. Vērtība +II. Īp. sv. 3,5; k. p. 850°.

236. §. Dabā galvenais barija minerāls ir barīts jeb smagais špats, BaSO₄; retāk ir sastopams viterīts, BaCO₃.

Iegūst brīvu metālu, elektrolizējot karstu BaCl₂ šķīdumu ar Hg katodu: rodas Ba amalgama, ko sadala ar destillēšanu; pāri paliek brīvs barijs.

Īpašības. Ba ir balts kā sudrabs mīksts metāls. Gaisā viegli oksidējas; ļoti enerģiski sadala ūdeni, izspiežot H₂, un pārvēršoties par Ba(OH)₂. Jau zemās temperatūrās, starp 150—250°, tas savienojas ar H₂ un veido hidrīdu, BaH₂. Starp 350—550° tas saistās ar N₂ par nitrīdu, Ba₃N₂. Metālliskam Ba praktiskas nozīmes nav.

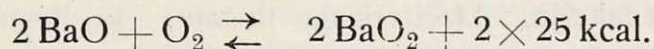
Oksīds un peroksīds. Oksīdu BaO iegūst, stipri karsējot nitrātu.



No karbonāta ar karsēšanu oksīdu nevar iegūt, jo tā disociācijas temperatūra ir virs 1300°, kad BaO jau sakūst. Bet ja karbonātam piemaisa oglekli, kas reducē CO₂ par CO, tad oksīdu var iegūt arī no karbonāta, tāpat kā pie stroncija (235). Arī hidroksīdu, Ba(OH)₂, neizdodas sadalīt ar karsēšanu.

BaO ir balts, smags, kristallisks pulveris. Gaisā tas kāri uzsūc ūdeni un ogļskābes gāzi, un pārvēršas par hidroksīdu un karbonātu. To var lietot gāzu žāvēšanai.

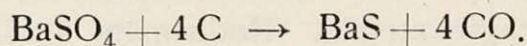
Ļoti raksturīga ir BaO īpašība, ka karstumā starp 500—600° tas uzņem skābekli un veido peroksīdu. Šī reakcija ir stipri eksotermiska.



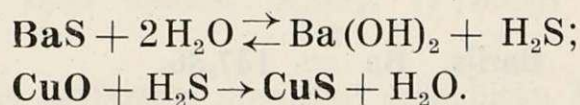
Pēc Le Šateljē likuma (69) reakcijas gaitu no kreisās uz labo pusi veicina ārējā spiediena pacelšana. Augstākā temperatūrā, pāri 800°, un zem pamazināta spiediena, reakcija norit pretējā virzienā. Barija perok-

sidā Ba ir +II-vērtīgs; tā struktūras formula ir Ba $\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$, kur abi skābekļa atomi ir saistīti savā starpā.

Hidreksidu, Ba(OH)₂, iegūst ne no oksida BaO (tas ir stipri dārgs), bet no sulfida, BaS. Sulfidu ražo no minerāla barīta, BaSO₄, to reducējot ar oglekli.



Karstā ūdenī BaS hidrolitiski saskaldās. Lai reakcija būtu pilnīga, hidrolitiski atdalīto H₂S saista ar vara oksīdu, CuO, par CuS.

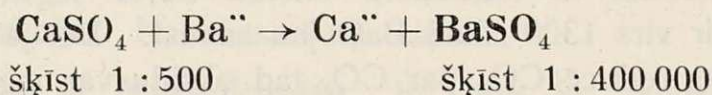


Ba(OH)₂ daudz vairāk šķīst ūdenī nekā Ca(OH)₂ un Sr(OH)₂. Istabas temperatūrā piesātināts šķīdums satur ap 3%₀, pie 100° ap 50%₀ BaO. No šķīdumā kristalizējas oktohidrāts, Ba(OH)₂·8H₂O. Šādu preparātu laiž tirgū. Ba(OH)₂ šķīdums ūdenī ir ļoti stipra bāze; to lieto kvalitatīvā un kvantitatīvā analizē.

237. §. Reakcijas. No barija sālim nešķīst ūdenī sulfāts, BaSO₄, chromāts, BaCrO₄, karbonāts, BaCO₃, oksalāts, BaC₂O₄, fluorsilikāts, BaSiF₆, jodāts, Ba(JO₃)₂, sulfīts, BaSO₃, tiosulfāts, BaS₂O₃, fosfāts, Ba₃(PO₄)₂, fluorīds, BaF₂. Stiprās minerālskābēs nešķīst BaSO₄ un BaSiF₆.

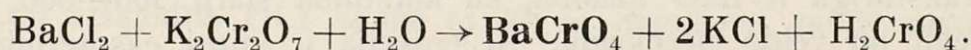
1. **(NH₄)₂CO₃ un alkaliu karbonāti** nogulsnē baltu BaCO₃. Nogulsnešana nav pilnīga, ja analizē ir daudz ammonija sāļu.

2.* **Ģipšūdens** (piesātināts CaSO₄·2H₂O šķīdums) tūlī dod baltas duļķes, kas rodas no CaSO₄ un BaSO₄ šķīdības starpības ūdenī.



3.* **Sērskābe un sulfāti** nogulsnē baltu sīkkristallisku BaSO₄, kas nešķīst atšķaidītās skābēs, bet nelielā daudzumā izšķīst konc. HCl un karstā konc. H₂SO₄ skābē.

4.* **K₂CrO₄ un K₂Cr₂O₇** neitrālos un etiķskābos šķīdumos nogulsnē dzeltenu BaCrO₄.



5.* **Liesmas reakcija.** Dzeltenzaļa liesma. Ja liesmas reakcijai lieto BaSO₄, tad tas iepriekš jāreducē par BaS (98).

Mikroreakcijas. 6. Ar Na-rodiconātu. Sk. 237.

7.* **Ar (NH₄)₂[SiF₆].** Neitrālā vai skābā analīzes pilienā uz priekšmeta stikliņa ievada mazu kristalliņu ammonija fluorsilikāta un novēro mikroskopā. Ba[SiF₆] kristalizējas no koncentrētiem šķīdumiem lēcu veidā, kas saaug pa vairākām kopā; no atšķaidītiem šķīdumiem taisnu stabiņu veidā. Ca⁺⁺ un Sr⁺⁺ netraucē. Tveramais daudzums 0,5 γ Ba⁺⁺.

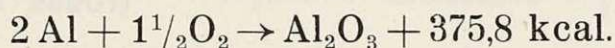
Aluminijs. Al = 26,97.

Kārtības skaitlis 13. Vērtība +III. Īp. sv. 2,7; k. p. 659°.

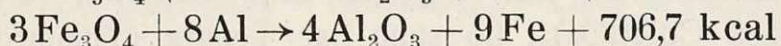
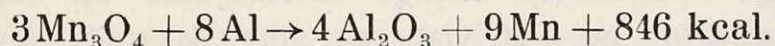
238. §. Dabā aluminijs savienojumi ir ļoti izplatīti. Pēc skābekļa un silīcija daudzuma ziņā zemes garozā tas ieņem trešo vietu ar 7,8% pēc svara. Svarīgākie Al minerāli ir laukšpati, $(K,Na)AlSi_3O_8$, (granīta un gneisa sastāvdaļa), kaolīns un māli, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, boksīts, $AlO(OH)$, kriolīts, Na_3AlF_6 , korunds un šmirģelis Al_2O_3 u. c.

Iegūst metāllisku Al, elektrolizējot kriolītā, Na_3AlF_6 , izšķīdinātu oksīdu Al_2O_3 ar grafitu elektrodēm: pie katoda atdalās Al metāls, pie anoda skābeklis, kas oksidē grafitu par CO un CO_2 . Gadā iegūst ap 270.000 tonnu metāla.

Īpašības. Al ir balts metāls, viegli kaļams un stiepjams, istabas temperatūrā diezgan mīksts. Labi vada siltumu un elektrību. Gaisā pārklājas ar plānu ļoti blīvu oksīda kārtiņu, kas to pasargā no tālākas oksidēšanās; tādēļ gaisā tas ir pastāvīgs. Bet Al metāls ir ļoti jutīgs pret dzīvsudrabu un tā sālīm: rodas Al amalgams, kas pārrauj oksīda kārtiņu; no vienas puses amalgamā šķīst Al metāls, otrā pusē amalgamā izšķīdušais metāls oksidējas ar gaisa skābekli; tā tas turpinās, līdz kamēr viss metāls ir oksidējies. Oksīda kārtiņa, kas sargā Al metālu no gaisa, sargā to arī no šķīšanas tādās skābēs, kas satur skābekli. Tādēļ Al nešķīst HNO_3 skābē un grūti šķīst H_2SO_4 skābē, bet viegli šķīst HCl skābē. Al šķīst arī alkaliju sērmos, izspiežot ūdeņradi, jo tie šķīdina oksīda kārtiņu. Al metāls ir ļoti bagāts ar ķīmisko enerģiju un sadegot attīsta daudz siltuma.



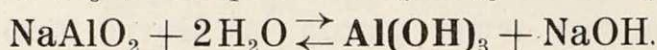
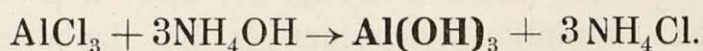
Pulvera veidā to lieto grūti reducējamu metālu iegūšanai (Cr, Mo, Mn) un augstas temperatūras dabūšanai. Al pulveri samaisa ar reducējamā metāla oksīdu vai ar Fe_3O_4 , ja jādabū tikai augsta temperatūra, un maisījumu aizdedzina.



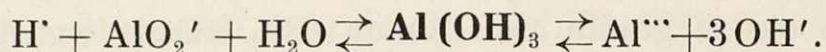
To sauc par termita paņēmieni un maisījumu $3Fe_3O_4 + 8Al$ par termitu. Ar termitu brīvā dabā var sakausēt lielus metāla gabalus, piem., dzelzceļu sliežu galus.

Aluminijs oksīds, Al_2O_3 , ir balta viela. Dabā ir sastopams kristallisks Al_2O_3 kā minerāls korunds; tas ir ļoti ciets; arī termita procesā iegūtais ir ļoti ciets, tādēļ to lieto kā slīpējamo materiālu. Al_2O_3 kūst, pie 2050°, bet saķep jau virs 1800°. Tādu saķepinātu Al_2O_3 lieto tīģeļu izgatavošanai, kas panes temperatūru līdz 1700°. Aluminijs oksīds ar ūdeni nesavienojas.

Hidroksidu, Al(OH)₃, iegūst no Al sālim, tās sadalot ar NH₄OH, vai arī no aluminātiem, sadalot tos ar hidrolīzi.



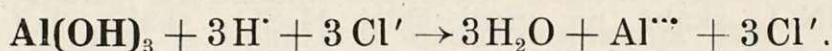
Al(OH)₃ ir balta, želatīnveidīga, amorfa masa; ūdenī nešķīst. Gaisā tas pamazām zaudē ūdeni un pārvēršas par metahidroksidu, AlO(OH). Al hidroksids šķīst skābēs un sārmos, tas ir amfoters. Var iedomāties, ka mazā mērā tas ir divējādi disociēts: kā skābe un kā bāze.



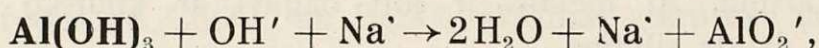
ļoti vāja skābe

ļoti vāja bāze

Ja uz Al(OH)₃ iedarbojas ar kādu skābi, tad skābes H⁺ ions iznīcina OH['] ionu, kas rodas no Al hidroksida disociācijas, un tādēļ reakcija pēc dinamiskā līdzsvara principa norit no kreisās puses uz labo: rezultātā rodas H₂O un Al⁺⁺⁺ sāls ar skābes anionu. Turpretī, ja iedarbojas ar stipru bāzi, tad bāzes OH['] ioni iznīcina H⁺ ionus, kas rodas no Al(OH)₃ disociācijas, tādēļ reakcija pēc dinamiskā līdzsvara principa norit no labās puses uz kreiso: rodas ūdens un sāls, kas sastāv no bāzes kationa un aniona AlO₂', ko sauc par aluminātionu; sāli sauc par aluminātu.



(rodas Al-chlorids)

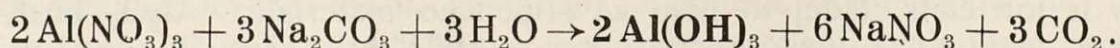


(rodas Na-alumināts)

Alumināti ir ļoti nepastāvīgi: ūdens šķīdumā tie ir stipri hidrolizēti; visvājākās skābes, arī CO₂, tos sadala un nogulsnē Al(OH)₃. Dabā ir sastopami minerāli, špinellu grupa, kuņģus var uzskatīt par aluminātiem. Tādi ir Mg(AlO₂)₂, Zn(AlO₂)₂, Fe(AlO₂)₂ u. c. Tie ūdenī nešķīst un ir ļoti pastāvīgi. Laboratorijā līdzīgu savienojumu var iegūt, ja Al₂O₃ vai Al(OH)₃ saslapina ar Co(NO₃)₂ un stipri izkarsē; tad dabū savienojumu zilā krāsā Co(AlO₂)₂, ko sauc par Tenāra (Thénard) zilumu.

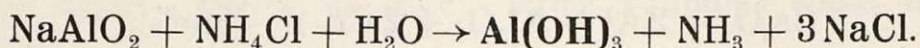
239. §. Reakcijas. Visas alumīnija sāļi, izņemot tikai fluorīdu, AlF₃, un fosfātu, AlPO₄, šķīst ūdenī. Bez tam nešķīst oksīds, hidroksīds un dažas baziskas sāļi.

1. NH₄OH, Na₂CO₃ un (NH₄)₂S nogulsnē baltu, želatīnveidīgu, gandrīz caurspīdīgu hidroksīdu, kas nešķīst šo reaģentu pārākumā.

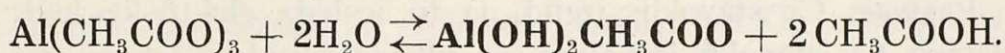
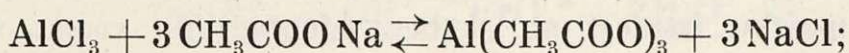


2. Alkaliju sārmī arī nogulsnē hidroksīdu, bet tas izšķīst sārma pārākumā kā alumināts. Reakciju sk. augstāk.

Ja alumināta šķīdumam pieliek NH_4Cl un vāra, tad no šķīduma atdalās NH_3 , un šķīdumā rodas nogulsnes $\text{Al}(\text{OH})_3$.



3. Ammonija vai natrija acetāts stipri atšķaidītos šķīdumos karstumā dod baltas nogulsnes, bazisku acetātu jeb oksiacetātu, kas rodas no hidrolīzes.

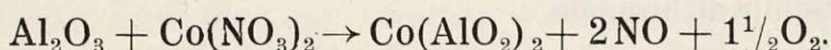


Visas šīs reakcijas (1., 2. un 3.) nenotiek, ja analizē ir klāt tartrāti (vīnskābe) un oksalāti (skābeņskābe): ar tiem Al^{+++} ions rada ļoti pastāvīgus kompleksus savienojumus, kas viegli šķīst ūdenī.

4.* Alizarins S. $\text{Al}(\text{OH})_3$ izšķīdina atšķ. HCl skābē, šķīdumam pieliek dažus pilienus alizarina S šķīdumu alkoholā (0,1%), rūpīgi neitralizē ar NH_4OH , sakarsē līdz viršanai, atdzesē un paskābina ar etiķskābi: spilgta gaišsarkana nokrāsa vai gaišsarkanas nogulsnes norāda uz Al klātbūti.

5.* Mikroreakcija ar cezija bisulfātu. Ar HCl stipri paskābinātas analīzes pilienus uz priekšmeta stikliņa piesātina ar graudiņu KHSO_4 un tad tanī ievada ļoti mazu graudiņu CsHSO_4 vai CsCl un novēro mikroskopā. Al^{+++} kristalizējas kā cezija alumīnija alauns, $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, oktaedros. Fe^{+++} un Cr^{+++} netraucē. Tveramais daudzums 0,4 γ Al^{+++} , robežkoncentrācija 1 : 500.

6.* Sausa reakcija. Ja alumīnija oksīdu vai hidroksīdu saslapina ar atšķ. kobalta nitrātu un stipri izkarsē sarkanās kvēles temperatūrā (porcelāna bļodiņā vai Pt stiepuļes galā kopā ar filtrpapīru, kamēr papīrs pilnīgi sadeg), tad rodas zila nokrāsa — Tenāra zilums:



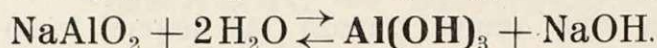
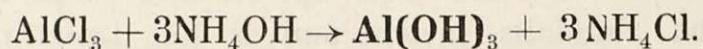
Jāsargājas ņemt par daudz kobalta nitrāta, jo tad nesaistītais kobalta oksīds melnā krāsā aizsedz zilo savienojumu.

Chroms. Cr = 52,01.

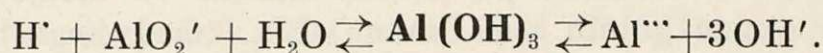
Kārtības skaitlis 24. Vērtība +II, +III un +VI. Īp. sv. 7,2; k. p. $>1700^\circ$.

240. §. Dabā chroma savienojumi sastopami chroma dzelzs rūdā, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; retāks minerāls ir sarkanā svina rūdā, PbCrO_4 .

Hidroksidu, Al(OH)₃, iegūst no Al sālim, tās sadalot ar NH₄OH, vai arī no aluminātiem, sadalot tos ar hidrolīzi.



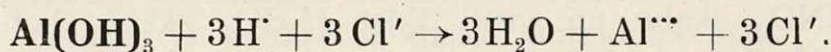
Al(OH)₃ ir balta, želatīnveidīga, amorfa masa; ūdenī nešķīst. Gaisā tas pamazām zaudē ūdeni un pārvēršas par metahidroksidu, AlO(OH). Al hidroksids šķīst skābēs un sārmos, tas ir amfoters. Var iedomāties, ka mazā mērā tas ir divējādi disociēts: kā skābe un kā baze.



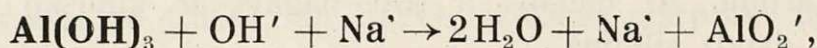
ļoti vāja skābe

ļoti vāja baze

Ja uz Al(OH)₃ iedarbojas ar kādu skābi, tad skābes H⁺ ions iznīcina OH['] ionu, kas rodas no Al hidroksida disociācijas, un tādēļ reakcija pēc dinamiskā līdzsvara principa norit no kreisās puses uz labo: rezultātā rodas H₂O un Al⁺⁺⁺ sāls ar skābes anionu. Turpretī, ja iedarbojas ar stipru bazi, tad bāzes OH['] ioni iznīcina H⁺ ioneus, kas rodas no Al(OH)₃ disociācijas, tādēļ reakcija pēc dinamiskā līdzsvara principa norit no labās puses uz kreiso: rodas ūdens un sāls, kas sastāv no bāzes kationa un aniona AlO₂'['], ko sauc par aluminātionu; sāli sauc par aluminātu.



(rodas Al-chlorids)

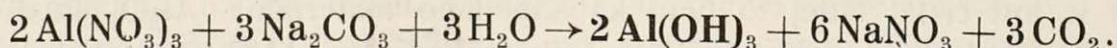


(rodas Na-alumināts)

Alumināti ir ļoti nepastāvīgi: ūdens šķīdumā tie ir stipri hidrolizēti; visvājākās skābes, arī CO₂, tos sadala un nogulsnē Al(OH)₃. Dabā ir sastopami minerāli, špinellu grupa, kurus var uzskatīt par aluminātiem. Tādi ir Mg(AlO₂)₂, Zn(AlO₂)₂, Fe(AlO₂)₂ u. c. Tie ūdenī nešķīst un ir ļoti pastāvīgi. Laboratorijā līdzīgu savienojumu var iegūt, ja Al₂O₃ vai Al(OH)₃ sasalpina ar Co(NO₃)₂ un stipri izkarsē; tad dabū savienojumu zilā krāsā Co(AlO₂)₂, ko sauc par Tenāra (Thénard) zilumu.

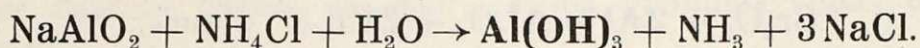
239. §. Reakcijas. Visas alumīnija sāļi, izņemot tikai fluorīdu, AlF₃, un fosfātu, AlPO₄, šķīst ūdenī. Bez tam nešķīst oksīds, hidroksīds un dažas baziskas sāļi.

1. NH₄OH, Na₂CO₃ un (NH₄)₂S nogulsnē baltu, želatīnveidīgu, gandrīz caurspīdīgu hidroksīdu, kas nešķīst šo reaģentu pārākumā.

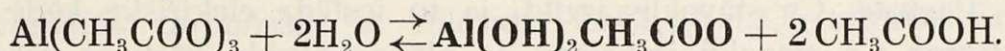
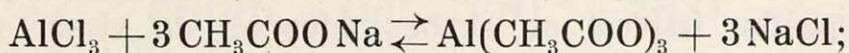


2. Alkaliju sārmi arī nogulsnē hidroksīdu, bet tas izšķīst sārma pārākumā kā alumināts. Reakciju sk. augstāk.

Ja alumināta šķīdumam pieliek NH_4Cl un vāra, tad no šķīduma atdalās NH_3 , un šķīdumā rodas nogulsnes $\text{Al}(\text{OH})_3$.



3. Ammonija vai natrija acetāts stipri atšķaidītos šķīdumos karstumā dod baltas nogulsnes, bazisku acetātu jeb oksiacetātu, kas rodas no hidrolizes.

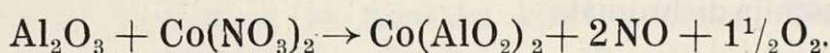


Visas šīs reakcijas (1., 2. un 3.) nenotiek, ja analizē ir klāt tartrāti (vīnskābe) un oksalāti (skābeņskābe): ar tiem Al^{+++} ions rada ļoti pastāvīgus kompleksus savienojumus, kas viegli šķīst ūdenī.

4.* Alizarins S. $\text{Al}(\text{OH})_3$ izšķīdina atšķ. HCl skābē, šķīdumam pieliek dažus pilienus alizarina S šķīdumu alkoholā (0,1%), rūpīgi neutralizē ar NH_4OH , sakarsē līdz viršanai, atdzesē un paskābina ar etiķskābi: spilgta gaišsarkana nokrāsa vai gaišsarkanās nogulsnes norāda uz Al klātbūti.

5.* Mikroreakcija ar cezija bisulfātu. Ar HCl stipri paskābinātas analīzes pilienus uz priekšmeta stikliņa piesātina ar graudiņu KHSO_4 un tad tanī ievada ļoti mazu graudiņu CsHSO_4 vai CsCl un novēro mikroskopā. Al^{+++} kristalizējas kā cezija alumīnija alauns, $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, oktaedros. Fe^{+++} un Cr^{+++} netraucē. Tveramais daudzums 0,4 γ Al^{+++} , robežkoncentrācija 1 : 500.

6.* Sausa reakcija. Ja alumīnija oksīdu vai hidroksīdu saslapina ar atšķ. kobalta nitrātu un stipri izkarsē sarkanās kvēles temperatūrā (porcelāna bļodiņā vai Pt stiepuļes galā kopā ar filtrpapīru, kamēr papīrs pilnīgi sadeg), tad rodas zila nokrāsa — Tenāra zilums:



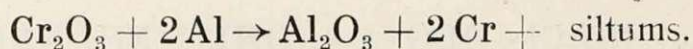
Jāsargājas ņemt par daudz kobalta nitrāta, jo tad nesaistītais kobalta oksīds melnā krāsā aizsedz zilo savienojumu.

Chroms. Cr = 52,01.

Kārtības skaitlis 24. Vērtība +II, +III un +VI. Īp. sv. 7,2; k. p. $>1700^\circ$.

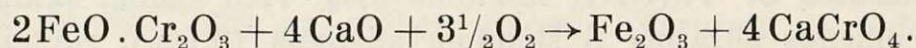
240. §. Dabā chroma savienojumi sastopami chroma dzelzs rūdā, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; retāks minerāls ir sarkanā svina rūdā, PbCrO_4 .

Iegūšana. Tīru Cr metālu iegūst ar termīta paņēmieni (238), reducējot oksīdu, Cr_2O_3 , ar alumīnija pulveri.



Īpašības. Chroms ir balts kā sudrabs metāls; tas nemaina savu izskatu ne gaisā stāvēt, ne ūdenī; tādēļ tagad to lieto citu metālu priekšmetu pārklāšanai ar chromu, chromēšanai. Cr ir trausls, nav ne kaļams, ne stiepjams. Skābēs, kas satur skābekli, chroms pasīvējas, t. i. zaudē īpašību izspiest no skābes ūdeņradi un vispār skābēs vairs nešķīst. Pasīvais Cr stāvoklis izzūd, ja to ieslēdz elektriskā ķēdē kā katodu. Pasīvo Cr stāvokli izskaidro ar plānas oksīda kārtiņas rašanos uz metāla virsmas.

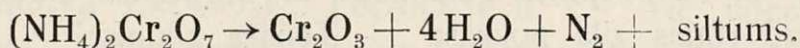
Chroma savienojumus iegūst no chroma dzelzs rūdas. To samaisa ar kalcija oksīdu (vislētākā stipra bāze) un karsē gaisa skābeklī. Cr_2O_3 oksidējas par CrO_3 , kas ar CaO veido CaCrO_4 . Tas viegli šķīst ūdenī.



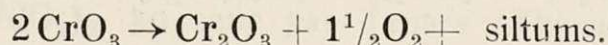
No iegūtā kalcija chromāta ražo visus citus chroma savienojumus.

Ir pazīstamas trīs chroma oksidācijas pakāpes: 1) zilvioletās divvērtīgās chromosālis, piem. $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; tās nav pastāvīgas; uzsūc skābekli no gaisa un oksidējas; analitiskā praksē tām nav nozīmes; 2) trīsvērtīgā chroma savienojumi, kas atvasināmi no amfoterā chromi-hidroksīda, $\text{Cr}(\text{OH})_3$; chromisālis ar kationu Cr^{+++} un chromīti ar anionu CrO_2^- vai CrO_3^{---} ; 3) sešvērtīgā chroma savienojumi: sālis ar anionu CrO_4^{--} un $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ — chromāti un dichromāti.

241. §. Chroma (III)-oksīds, chromioksīds, Cr_2O_3 , zaļā krāsā, ir vispastāvīgākais chroma savienojums. To var iegūt no visiem chroma savienojumiem ar gaistošām sastāvdaļām, ja tos karsē.

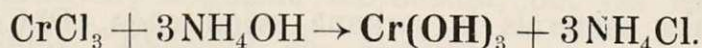


ammonija dichromāts

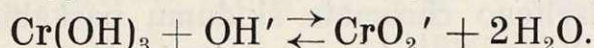
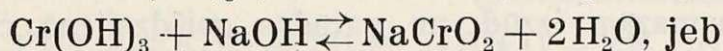
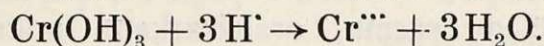
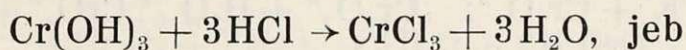


Cr_2O_3 nešķīst ūdenī, atšķaidītās skābēs un sārmos, bet to var izšķīdināt karstā kūpošā sērskābē. Tas kūst ļoti augstā temperatūrā, pie 1990° . Ja sakausē $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ar borskābi un kausējumu izvelk ar ūdeni, tad paliek pāri $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ko lieto par zaļu krāsvielu (chroma zaļā). Karstumā baziskā vidē Cr_2O_3 viegli oksidējas pat ar gaisa skābekli.

Chroma (III)-hidroksīds, chromihidroksīds, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, rodas, ja ūdenī izšķīdinātā chromisāli sadala ar sārmu vai NH_4OH .



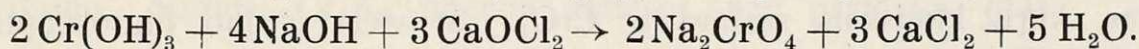
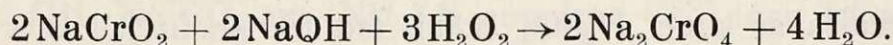
Tas ir netirā pelēkzilā krāsā. Gaisā zaudē ūdeni un pamazām pārvēršas par oksīdu. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ir amfoters: ar stiprām skābēm tas reaģē kā bāze, ar stiprām bazēm kā sābe; pirmā gadījumā rodas chromisālis, otrā chromīti.



Parastākās chromisālis ir chlorīds, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrāts, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sulfāts, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, un ammonija chromialauns, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Visas tās ir zaļā vai zilā krāsā.

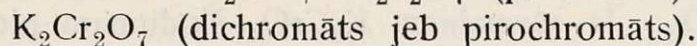
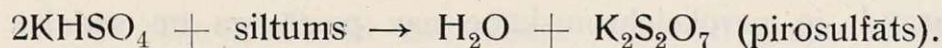
Chromīti ir spilgtā zaļā krāsā. Tie nav pastāvīgi un karstā ūdenī pilnīgi hidrolizējas: atbrīvojas bāze un nogulsņējas $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Spēcīgi oksidētāji (ClO' , BrO' , MnO_4' , H_2O_2 , PbO_2) oksidē zaļos chromītus par dzelteniem chromātiem.

242. §. Chromāti un dichromāti. Baziskā vidē spilgti zaļie chromīti diezgan viegli oksidējas par dzelteniem chromātiem, sālīm, kuņu anions ir chromātions, CrO_4'' ; oksidējas arī chromihidroksīds $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

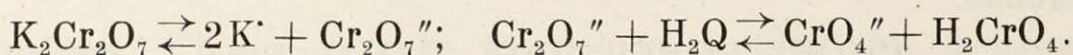
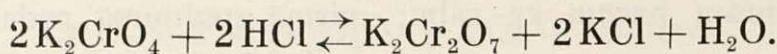


No koncentrētiem chromātu šķīdumiem kristalizējas normālie chromāti. Kalija un ammonija sālis kristalizējas bez ūdens: K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$; tās tad arī lieto visām analītiskām operācijām. Nātrija sāls kristalizējas ar ūdeni: $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. (Gluži tāpat, kā atbilstošie sulfāti.) Ūdenī un etiķskābē nešķīst svina un barija chromāti, PbCrO_4 un BaCrO_4 , abi dzeltenā krāsā, un sudraba un vienvērtīgā dzīvsudraba chromāti, Ag_2CrO_4 un Hg_2CrO_4 , abi sarkanā krāsā.

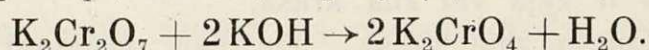
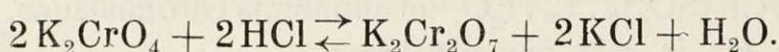
Ja dzeltēno chromāta šķīdumu paskābina, tā nokrāsa kļūst oranžsarkana; jo stiprāk paskābina, jo tumšāka kļūst nokrāsa. No tādiem skābiem šķīdumiem kristalizējas oranžsarkanas sālis, dichromāti, kuņu anions ir dichromātions, $\text{Cr}_2\text{O}_7''$. Parastākās sālis ir kalija un ammonija dichromāti, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ un $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ūdens šķīdumā dichromātiem ir skāba reakcija, tā tad tie pieder pie skābām sālīm. Citos gadījumos skābās sālis vienmēr satur H' ionu, piem., bisulfāts, KHSO_4 , bet pie dichromātiem šādas skābas sālis ar H' ionu formulā nepastāv. Patiesībā dichromāti atbilst piro-sulfātiem, kas rodas, ja bisulfātus izkarsē; tādēļ daži autori tos sauc par pirochromātiem.



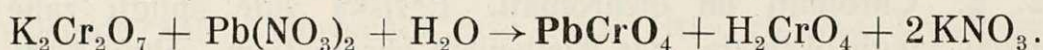
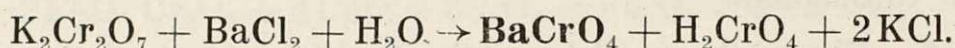
Skābā dichromātu reakcija ūdens šķīdumā rodas no tam, ka dichromāti pa daļai sašķeļas par chromātiem un chromskābi.



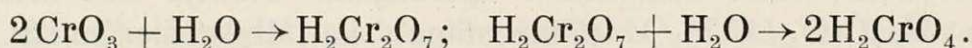
Ja šķīdumu neitrālizē ar sārmu, oranžsarkanā nokrāsa, kas pieder dichromātionam, pamazām izzūd, un parādās gaišdzeltenā chromāta nokrāsa; un otrādi: ja dzeltenu chromāta šķīdumu paskābina, tas kļūst oranžsarkans. Chromāti pastāv baziskā un neitrālā šķīdumā, dichromāti skābā šķīdumā.



Ar dažiem kationiem dichromātions skābā šķīdumā reaģē kā chromātions, piem., ar Ba^{2+} un Pb^{2+} ioniem.



Chroma (VI)-oksids, chromskābes anhidrids, CrO_3 . Ja konc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ šķīdumu samaisa ar konc. H_2SO_4 skābi, tad izkristalizējas karminsarkanas adatas, kuŗu ķīmiskais sastāvs ir CrO_3 . Šī viela ir ļoti higroskopiska. Ūdenī tā šķīst ar oranžsarkanu nokrāsu, kas rāda, ka šķīdumā ir dichromātions, resp. dichromskābe, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ja šķīdumu stipri atšķaida, tas pieņem dzeltenu nokrāsu: dichromskābe pārveidojas par chromskābi H_2CrO_4 .



Ne chromskābi, ne dichromskābi iegūt bez ūdens nav izdevies. Brīvā veidā ir pazīstams tikai to anhidrids CrO_3 .

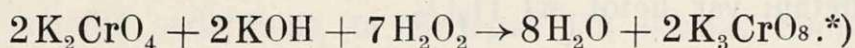
Karstumā pie 200° CrO_3 kūst un vēl augstākā temperatūrā sadalās par Cr_2O_3 un O_2 ; šī reakcija norit strauji ar siltuma atdalīšanos. CrO_3 un dichromāti skābā šķīdumā ir spēcīgi oksidētāji. Dichromātions oksidē HCl , HBr un HI par Cl_2 , Br_2 un I_2 . Skābā vidē HI kvantitatīvi reducē CrO_4^{2-} un $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par chromiionu, Cr^{3+} . Šo reakciju plaši lieto kvantitatīvā analizē.

243. §. Peroksichromskābe un peroksichromāti. Ja aukstam ar H_2SO_4 paskābinātam chromāta šķīdumam pielej H_2O_2 , tad šķīdums dabū zilu nokrāsu: rodas peroksichromskābe, H_3CrO_8 . Ja šķīdumam pielej ēteri un saskalo, tad zilā viela pāriet ēterī, jo tur tā labāk šķīst. Pēc kāda laika zilā nokrāsa pazūd, jo peroksichromskābe nav pastāvīga un sadalās par Cr^{3+} ionu un O_2 . Ja sārmainam K_2CrO_4 šķīdumam pielej H_2O_2 , ro-

das sarkanbrūna nokrāsa; no šķīduma var izolēt sāli, sarkanu kalija peroksichromātu, K_3CrO_8 . Ne skābes, ne sāls strukturformulas vēl nav pietiekami izpētītas; ir zināmas tikai peroksichromskābes un peroksichromātu empiriskās formulas.

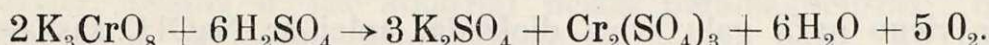


(peroksichromskābe zilā krāsā).



(peroksichromāts sarkanā kr.).

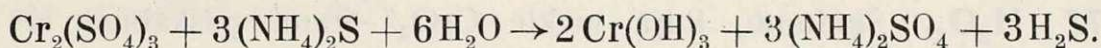
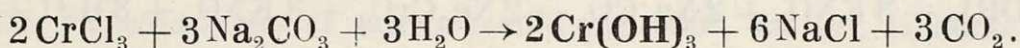
Skābī šķīdumā peroksichromskābe sadalās, atdalot skābekli.



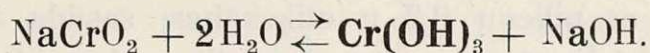
Rezultātā iznāk, ka H_2O_2 reducē $Cr_2O_7^{2-}$ ionu par Cr^{3+} ionu; peroksichromskābe rodas tikai kā nepastāvīgs starpprodukts.

244. §. Reakcijas. Trešās kationu grupas analīzes gaitā chroms allaž ir kā trīsvērtīgs chromiions**), bet aniona novārījumā tas var būt arī kā chromātions, ja analīzē ir dots chromāts vai dichromāts. Visas pierādīšanas reakcijas ir chromātiona reakcijas.

1. NH_4OH , Na_2CO_3 un $(NH_4)_2S$ nogulsnē Cr^{3+} ionu kā zilganpelēku hidroksīdu. Sulfīds, Cr_2S_3 , ūdenim klātesot, nav pastāvīgs (74).



2. $NaOH$ un KOH arī nogulsnē hidroksīdu, bet tas izšķīst aukstā reaģenta pārākumā kā spilgti zaļš chromīts, $NaCrO_2$. Ja šķīdumu uzvāra, chromīts hidrolizējas, un atkal nogulsnējas hidroksīds.



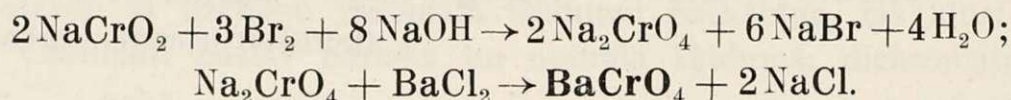
3. CH_3COONa un CH_3COONH_4 ar chromisālīm **nedod** nogulsnes ne aukstumā, ne karstumā (atšķirība no Fe^{3+} un Al^{3+}). Bet ja kopā ar chromu atrodas daudz dzelzs, tad tā, nogulsnēdamās oksiacetāta veidā, aizrauj sev līdzīgi nogulsnēs arī visu chromu, un otrādi: ja šķīdumā ir maz dzelzs un daudz chroma, tad hidrolizējoties tie abi nogulsnējas tikai daļai: chroms aiztur dzelzi šķīdumā.

*) Ir arī zili peroksichromāti ar formulu $Me_2Cr_2O_{12}$. Tie rodas pie O^0 no dichromātiem un konc. H_2O_2 , un ir ļoti nepastāvīgi. Tiem atbilstošā skābe $H_2Cr_2O_{12}$ nav izolēta.

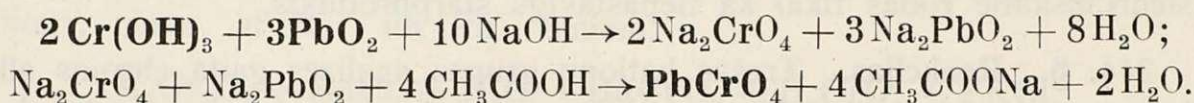
**) Chromātus un dichromātus reducē II grupā sērūdeņradis un III grupā sērāmmonijs.

Chromiiona, Cr^{+++} , oksidēšana par chromātionu, CrO_4^{--} , un tā pierādīšana.

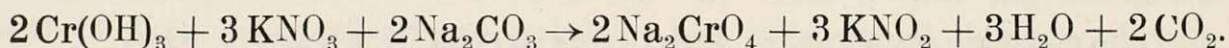
4.* **Ar Br_2 -ūdeni.** Izšķīdina $\text{Cr}(\text{OH})_3$ natrija sārmā un šķīdumam pieliek Br_2 -ūdeni, līdz kamēr šķīdums kļūst dzeltens. Viegla sildīšana veicina reakciju. Šķīdumu paskābina ar etiķskābi, uzvāra, lai aizdzītu Br_2 pārākumu. Reaģējot ar BaCl_2 , dabū dzeltenas nogulsnes. Br_2 -ūdens vietā par oksidētāju var lietot arī H_2O_2 .



5.* **Ar PbO_2 .** Nogulsnes vai šķīdumu, kur meklējams chroms, samaisa ar vienu naža galu svina dioksida, aplej ar NaOH , saskalo un uzvāra; kad atdzisis, filtrē. Filtrātā atrodas Na-chromāts un Na-plumbīts; ja to paskābina ar etiķskābi, izkrit dzeltens Pb-chromāts.



6.* **Ar $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.** Pirmanalizi vai III kationu grupas nogulsnes (daļu) sakausē porcelāna tiģelī vai uz tiģeļa drumstalas ar $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Kad sakausējums atdzisis, to izšķīdina ūdenī un filtrē. Filtrātu paskābina ar etiķskābi un chromātu nogulsnē ar BaCl_2 .



7.* **H_2O_2 .** Šķīdumu, kurā meklē CrO_4^{--} ionu, paskābina ar atšķ. H_2SO_4 skābi, pielej H_2O_2 un dažus pilienus ētera un saskalo. Rodas chrompārskābe, H_3CrO_8 , zilā krāsā, kas izšķīst ēterī un sakrājas virsū. Pēc kāda laiciņa zilā nokrāsa atkal pazūd. Reakcijas sk. augstāk.

8. **Mikroreakcija ar benzidīnu.** Neitrālu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa paskābina ar pilienu 0,2 n etiķskābes, sasilda uz mikrodegļa un iebīda pilienā pēc iespējas mazu kristalliņu benzidīna hidrochlorīda, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, un novēro mikroskopā. Ja klāt ir CrO_4^{--} , tad ap kristalliņu rodas zila josla un sāk veidoties zilās kristallu adatiņas, kas saaug kopā par zvaigznītēm un kamoliņiem. Tveŗamais daudzums 0,01 γ Cr. Tikpat jūtīga ir arī makroreakcija (7*) ar H_2O_2 , sērskābi un ēteri.

9. Pērle zaļa.

Dzelzs (Ferrum). Fe = 55,84.

Kārtības skaitlis 26. Vērtība +II, +III, +VI. Īp. sv. 7,93; k. p. 1533°.

245. §. **Dabā dzelzs sastopama kā magnetiskā dzelzs rūda, Fe_3O_4 , sarkanā dzelzs rūda, Fe_2O_3 , brūnā dzelzs rūda, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, siderīts jeb**

dzelzs špats, FeCO_3 , pirts, FeS_2 u. c. Brīvā veidā dzelzi atrod meteoritos. Pēc daudzuma dzelzs ieņem ceturto vietu zemes garozā, ap 5% no kopsvara.

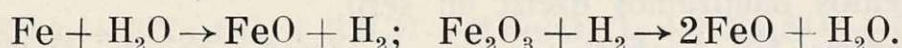
Iegūšana. Dzelzi iegūst milzīgos stāvceļos, reducējot dzelzs oksidus ar CO un cietu oglekli (koku). Gadā iegūst ap 75 milj. tonnu.

Īpašības. Ķīmiski tīra dzelzs ir baltā kā sudrabs krāsā un diezgan mīksta. Ļoti smalkā sadalījumā tā aizdegas jau istabas temperatūrā (pīroforiskā dzelzs). Lielos gabalos tā lēni oksidējas, s ar ū s, sevišķi tad, ja tā atrodas mitrā gaisā. No visiem kaļamiem metalliem dzelzs ir visstāvētais un cietākais; šajā ziņā to pārspēj tikai retie Ni un Co. Raksturīga dzelzs īpašība ir tās ārkārtīgi lielais paramagnetisms: nostādīta magnetiskā laukā, tā savēl sevī magnetiskās spēka līnijas un pati kļūst uz laiku par magnetu; bet tiklīdz lauks izbeidzas, zūd arī dzelzs magnetiskās īpašības. Tādēļ dzelzi lieto par magnetu serdi dažādās elektriskās mašīnās.

Dzelzs šķīst visās stiprās skābēs un izspiež ūdeņradi vai savienojas ar skābes skābekli. Konc. HNO_3 skābe dzelzi pasivē, un tad tā vairs nešķīst.

246. §. Oksidi un hidroksidi.

Dzelzs (II)-oksids, ferroksids, FeO , ir melns. To iegūst, ja uz sasmalcinātu Fe iedarbojas ar ūdens tvaiku pie 600° , vai arī, ja karsē Fe_2O_3 ūdeņražā atmosfērā pie 300° .



Tas nekad nav pilnīgi tīrs un satur Fe vai Fe_3O_4 kā piemaisījumu.

Dzelzs (III)-oksids, ferrioksids, Fe_2O_3 , rodas, ja dzelzi sadedzina skābeklī vai ja stipri izkarsē $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Tas ir tumšsarkans, un to lieto par krāsvielu. Stipri izkarsēts, tas grūti šķīst skābēs.

Dzelzs (II,III)-oksids, ferro-ferrioksids, Fe_3O_4 , ir FeO un Fe_2O_3 ķīmiskais savienojums. Dabā tas sastopams kā magnetiskā dzelzs rūda. To var iegūt, ja pār sasmalcinātu dzelzi laiž ūdens tvaiku zem 570° , vai arī ja karsē Fe_2O_3 zem pamazināta spiediena pāri 1000° . Tas ir gandrīz melnā krāsā un ļoti izturīgs pret skābēm. Sakausētā veidā to lieto par elektrodu materiālu.

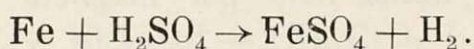
Dzelzs (II)-hidroksids, ferrohidroksids, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. To iegūst, ja tīru Fe^{2+} sāli sadala ar NaOH no gaisa skābekļa noslēgtā telpā (ūdeņražā atmosfērā). Tas ir balts, kristallisks. Gaisa skābeklis to oksidē, un tad tas pieņem zaļganmelnu nokrāsu; nokrāsa rodas no $\text{Fe}(\text{OH})_2$ un $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ķīmiskās savienošanās. Tādēļ Fe sālis, ja tās sadala ar sārmu

gaisam klātesot, nogulsnē šādu zaļi melnu hidroksidu. Pilnīgi oksidējoties par Fe(OH)₃, tas kļūst dzeltenbrūns.

Dzelzs (III)-hidroksids, ferrihidroksids, Fe(OH)₃, rodas, ja oksidē ferrohidroksidu, vai arī, ja sadala ar bazi Fe³⁺ sālis. Tas ir dzeltenbrūnā krāsā. Gaisā tas zaudē ūdeni un pārvēršas par metahidroksidu, FeO(OH), bet karstumā zaudē visu ūdeni un pārvēršas par Fe₂O₃. Ferrihidroksids, kā arī Fe₂O₃, mazā mērā ir amfoters: virs 800° tas sadala Na₂CO₃, izspiežot CO₂, un veido ferrītu, NaFeO₂. Ūdenī ferrīti pilnīgi hidroližējas.

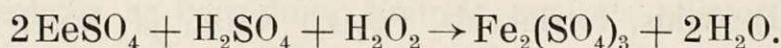
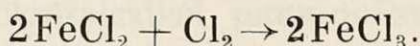
247. §. Sālis. Dzelzs veido divas sāļu rindas, kas atbilst divvērtīgai un trīsvērtīgai oksidācijas pakāpei; pirmās sauc par dzelzs (II)-sālim jeb ferrosālim, otrās par dzelzs (III)-sālim jeb ferrisālim.

Divvērtīgās jeb ferrosālis rodas, ja Fe metālu izšķīdina skābē.



Iegūto sāli, kas kristalizējas lielos zaļganbālos kristallos FeSO₄·7H₂O, sauc par ferrosulfātu (arī par dzelzs vitriolu). Līdzīgā kārtā no Fe un HCl skābes iegūst ferrochlorīdu, FeCl₂·4H₂O. Ferrosālis nav pastāvīgs; tās gaisā oksidējas, sevišķi, ja tās atrodas šķīdumā; šo sāļu šķīdumi mazā daudzumā vienmēr satur arī ferrisāli. Pastāvīgāka par citām ir kompleksā ammonija ferrosulfāta sāls ar formulu (NH₄)₂[Fe(SO₄)₂]·6H₂O (Mohr'a sāls). To lieto kvantitatīvā analizē. Plaši pazīstamo ferrosulfīdu, FeS, ko parasti sauc par sērdzelzi un lieto H₂S gāzes iegūšanai, pagatavo, sakausējot ekvivalentos daudzumos dzelzi un sēru.

Trīsvērtīgās jeb ferrisālis iegūst, oksidējot ferrosālis skābā šķīdumā.

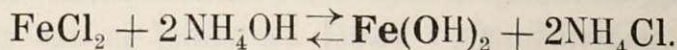


Pazīstamākās ir ferrichlorīds, FeCl₃, ferrisulfāts, Fe₂(SO₄)₃, ammonija dzelzs alauns, NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O, u. c. Tās šķīst ūdenī ar iedzeltenu krāsu un stipri skābu reakciju, jo ir stipri hidroližētas.

Kompleksas sālis dzelzs veido ar CN' ionu; tādas ir kalija ferrocianīds, K₄Fe(CN)₆, jeb dzeltenā asinssāls (155) un kalija ferricianīds, K₃Fe(CN)₆, jeb sarkanā asinssāls (157). Te dzelzs atrodas kompleksā anionā.

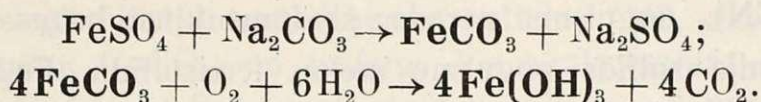
248. §. Ferroiona, Fe²⁺, reakcijas.

1. **NH₄OH** nepilnīgi nogulsnē mainīgas krāsas (no Fe³⁺ iona klātbūtes) hidroksidu, kas no gaisa skābekļa pamazām kļūst zaļgani melns.



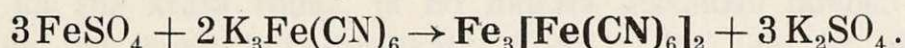
2. **NaOH un KOH** pilnīgi nogulsnē visu dzelzi kā hidroksīdu.

3. **Na₂CO₃** nogulsnē baltu ferrokarbonātu, **FeCO₃**, kas karstumā oksidējas ar gaisa skābekli un hidrolitiski saskaldās par CO₂ un ferrihidroksīdu.

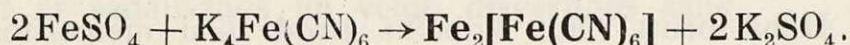


4. **(NH₄)₂S** nogulsnē melnu ferrosulfīdu, **FeS**, kas viegli izšķīst aukstā atšķ. HCl skābē.

5*. **K₃Fe(CN)₆** skābā šķīdumā nogulsnē tumšzilu ferroferricianīdu, t. s. Turnbulla zilumu.



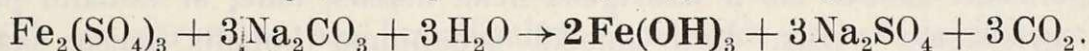
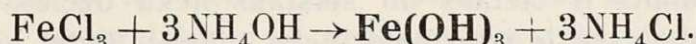
6. **K₄Fe(CN)₆** nogulsnē baltu (ja nav klāt arī Fe^{III} iona!) ferroferricianīdu, kas ar gaisa skābekli oksidējas un kļūst zils.



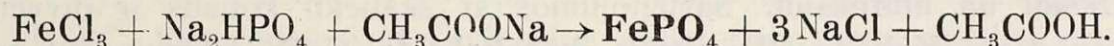
7. **Oksidētāji** Cl₂, Br₂, HNO₃ (karstumā) u. c. viegli oksidē divvērtīgās dzelzs savienojumus par trīsvērtīgiem.

Ferriiona, Fe^{III}, reakcijas.

1*. **NH₄OH, NaOH un Na₂CO₃** kvantitatīvi nogulsnē dzeltenbrūnu ferrihidroksīdu.

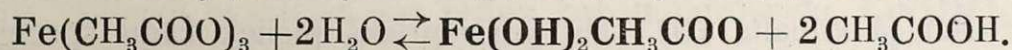
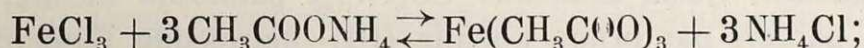


2. **Na₂HPO₄** no etiķskābes šķīdumiem acetāta klātbūtē nogulsnē dzeltenbaltu ferrifosfātu, kas nešķīst etiķskābē, bet šķīst atšķ. HCl skābē.

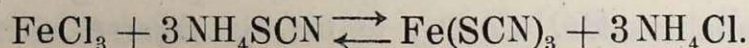


Ar šo reakciju atdala fosforskābi no II kationu grupas filtrāta. Nātrija fosfāta un acetāta vietā var ņemt amonija fosfātu un acetātu.

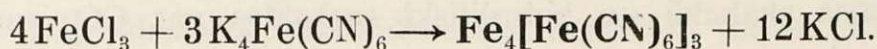
3*. **Acetāti** aukstumā dod sarkanbrūnu nokrāsu. Ja stipri atšķaidītu analīzi, kurā atrodas daudz acetāta, vāra, kvantitatīvi nogulsnējas bazisks ferriacetāts (oksiacetāts).



4*. **NH₄SCN** vāji skābā šķīdumā dod sarkanu kā asins nokrāsu, kas pieder nedisociētām ferrirodanīdam (ļoti jutīga reakcija).



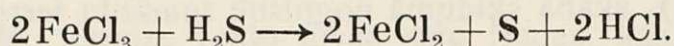
5*. $K_4Fe(CN)_6$ vāji skābā šķīdumā nogulsnē zilu ferriferrocianīdu, t. s. Berlīnes zilumu.



6. $K_3Fe(CN)_6$ nogulsnes nerada; šķīdums kļūst brūns.

7. **Ammonija sulfīds** nogulsnē melnu ferrisulfīdu, Fe_2S_3 , kas izšķīst aukstā atšķ. HCl skābē.

8. H_2S un citi reducētāji skābā šķīdumā reducē trīsvērtīgās ferrisālis par divvērtīgām ferrosālim.



Kobalts. Co = 58,94.

Kārtības skaitlis 27. Vērtība +II un +III. Īp. sv. 8,8; k. p. 1480°.

233. §. **Dabā** brīvā veidā kobaltu atrod tikai meteorītos. Galvenās rūdas ir smaltīts, $CoAs_2$, un kobaltīts, $CoAsS$. Kā piemaisījumu Co atrod visās niķeļa rūdās. Zemes garozā kobalts ir rets elements, turpretī meteorītos tā ir daudz.

Iegūšana. Rūdas, kas satur kobalta arsenīdu un sulfīdu, apdedzina gaisa skābeklī un pārvērš par oksīdu. Oksīdu reducē ar oglekli par metālisku kobaltu.

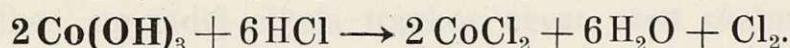
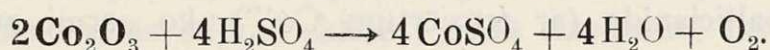
Īpašības. Kobalts ir cietāks un sīkstāks nekā dzelzs. Gaisā, mitrumā un organiskās skābēs tas ir izturīgāks nekā niķelis, tādēļ ar kobaltu pārklāj augļu griežamos nažus. Ļoti smalkā sadalījumā kobalts gaisa skābekli aizdegas (piroforiskais kobalts). Šķīst karstās atšķ. HCl un H_2SO_4 skābēs, izspiežot ūdeņradi, un karstā puskoncentrētā HNO_3 skābē.

Oksīdi un hidroksīdi. Savienojumos ar skābekli kobalts ir divvērtīgs un trīsvērtīgs. **Kobalta (II) - oksīds, kobaltoksīds, CoO ,** zaļganpelēkā krāsā paliek pāri, ja, neļaujot piekļūt gaisam, stipri izkarsē sulfātu, $CoSO_4$, vai karbonātu, $CoCO_3$. Ar ūdeni nesavienojas; šķīst stiprās skābēs. **Kobalta (II) - hidroksīds, kobaltohidroksīds, $Co(OH)_2$,** ir sarkanā krāsā; tas rodas, ja ūdenī izšķīdinātu Co^{++} sāli sadala ar sārmu, neļaujot piekļūt gaisa skābeklim. Kā starpprodukts te rodas zilās baziskas sālis, piem. $Co(OH)Cl$, kas no sārma pārākuma sadalās. Gaisa skābeklis $Co(OH)_2$ pamazām oksidē, bet spēcīgi oksidētāji to pārvērš par brūnu kobalta (III) - hidroksīdu (kobaltihidroksīdu), $Co(OH)_3$. Bet ja kobalta (II) - sālij jau iepriekš pieliek kādu spēcīgu oksidētāju, (Cl_2 , Br_2 , $NaOCl$) un tad to sadala ar sārmu, tad izkrit **melns nogulsnes**, kas satur vairāk skābekļa nekā atbilst formulai $Co(OH)_3$; tādēļ jādoma, ka te rodas, vēl kāds augstāks, nepastāvīgs oksīds. **Kobalta (III) - oksīdu, kobaltioksīdu, Co_2O_3 ,** iegūst, ja izkarsē nitrātu, $Co(NO_3)_2$,

vai kobaltihidroksidu, Co(OH)₃. Tas ir brūns pulveris. Lielā karstumā tas atskalda skābekli un pārvēršas par Co₃O₄ un CoO. Co₂O₃ nešķīst atšķaidītās skābēs, bet koncentrētās šķīst ar sadalīšanos.

Sālis. Visas vienkāršās kobalta sālis ir atvasinātas no divvērtīgā kobalta. Tās viegli šķīst ūdenī, izņemot sulfīdu, CoS, oksalātu, CoC₂O₄ · 2H₂O, karbonātu, CoCO₃, un fosfātu. Visvairāk lietotās sālis ir: nitrāts, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, kas istabas temperatūrā kristalizējas lielās sarkanās plāksnēs; sulfāts, CoSO₄ · 7H₂O, kristalizējas sarkanās prizmās, un chlorīds, CoCl₂ · 6H₂O, arī sarkanās prizmās. Divvērtīgo sāļu raksturīga īpašība ir, ka koncentrētos šķīdumos tās ir zilas, atšķaidītos sarkanas. Krāsas pārmaiņa notiek arī, ja šķīdumu sasilda. Visas kobalta bezūdens sālis ir zilas, tādēļ jāpieņem, ka zilā krāsa rodas, ja no hidrāta atskaldās ūdens. Pie divvērtīgām sālim vēl jāmin kobaltosilikāts, CoSiO₃, ko lieto kā zilu krāsvielu smalti un kas ir zilā kobaltstikla sastāvdaļa.

Ja stiprās skābēs šķīdina kobaltihidroksidu, Co(OH)₃, vai oksīdu, Co₂O₃, tad tie šķīst ar sadalīšanos un veido **divvērtīgās** sālis.



Vienkāršās trīsvērtīgā kobalta sālis nav pastāvīgas.

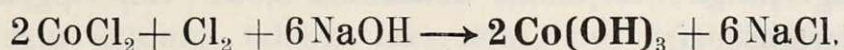
Kompleksās sālis. Ļoti viegli kobaltoions veido kompleksus ar NH₃ un H₂O molekulām un NO₂' un CN' ioniem. Visi šie kompleksi ir pastāvīgāki tad, ja centrālatoms ir trīsvērtīgs Co^{III} ions. Visas kompleksās kobalta sālis ar divvērtīgu Co^{II} centrālatomu ir nepastāvīgas: tās oksidējas jau ar gaisa skābekli un pārvēršas par kobaltisālīm. Analitiskā praksē vairāk pazīstami ir šādi kompleksi kobalta savienojumi: natrija (un kalija) kobaltinitrīts, Na₃Co(NO₂)₆, kompleksie kobalto- un kobalticianīdi, K₄Co(CN)₆ un K₃Co(CN)₆ (kas atbilst ferro- un ferricianīdiem), kobaltoheksamminions, Co(NH₃)₆^{II}, kas rodas, kad Co^{II} sālim pielej daudz ammonjaka, un kompleksais kobaltotetrarodanions, Co(SCN)₄^{II}.

250. §. Reakcijas.

1. NH₄OH nogulsnē zilu bazisku sāli, piem. **Co(OH)Cl**; nogulsnes nerodas, ja klāt ir daudz ammonija sāļu.

2. Alkaliju sārmi nogulsnē gaišsarkanu kobaltohidrosīdu, **Co(OH)₂**, kas ar gaisa skābekli oksidējas par brūnu kobaltihidroksīdu, **Co(OH)₃**.

3*. Oksidētāju Cl₂, Br₂ klātbūvē alkaliju sārmi nogulsnē **melnu** hidroksīdu, kuŗa galvenā sastāvdaļa ir Co(OH)₃, bet kas satur arī augstākus oksīdus

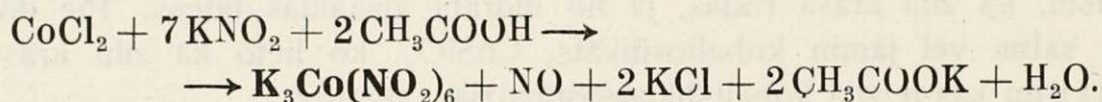
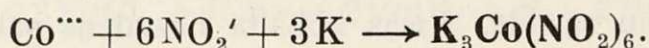
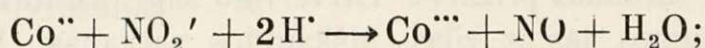


Tādu pašu reakciju dod arī Ni²⁺ ions.

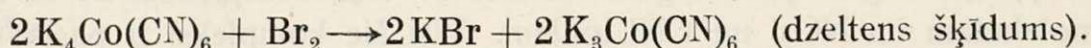
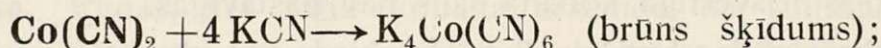
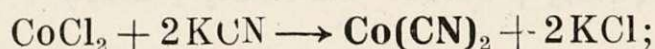
4. Na₂CO₃ nogulsnē bazisku sāli ar mainīgu sastāvu.

5. (NH₄)₂S nogulsnē melnu sulfidu, CoS, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.

6*. KNO₂ etiķskābā šķīdumā nogulsnē dzeltenu, kristallisku, kompleksu kalija kobaltinitrītu ar trīsvērtīgu kobaltu. Nogulsnes rodas pamazām; sākumā NO₂' ions oksidē Co²⁺ par Co³⁺, kas tad veido kompleksu.



7. KCN nogulsnē sarkanbrūnu kobaltocianidu, kas izšķīst reaģenta pārākumā un veido brūnu kompleksu kobaltocianidu. Oksidētāji Cl₂, Br₂ to oksidē par kobaltocianidu (ar trīsvērtīgu Co³⁺), ko sārmī nesadala (atšķirība no Ni).



9*. **Konc.** NH₄SCN dod ar kobaltosālim kompleksu savienojumu (NH₄)₂[Co(SCN)₄] zilā krāsā. Atšķaidīti Co²⁺ šķīdumi no rodanida zili nekļūst; bet ja pielej dažus pilienus amilalkohola un labi saskalo, tad kompleksais savienojums izšķīst amilalkoholā un pēdējais uzpeld virsū ar zilu krāsu.

Ja analizē kobalta ir maz, tad to iztvaicē sausu, rodanidu uzlej sausam atlikumam un tad pielej amilalkoholu. Ļoti jūtīga reakcija.

10*. **Mikroreakcija ar (NH₄)₂[Hg(SCN)₄].** Reāģentu pagatavo, izšķīdinot 3 g HgCl₂ un 3,3 g NH₄SCN 5 cm³-os ūdens. Šis ārkārtīgi koncentrētais šķīdums, arī mazā daudzumā (pilieniņš 1 mm³ lielumā), ievadīts neitrālā vai vāji skābā analīzes pilienā, liek kristalizēties pat stipri atšķaidītos Co²⁺ šķīdumos kompleksam dzīvsudraba-kobalta rodanīdam, Hg[Co(SCN)₄], kas savas intensīvi zilās krāsas dēļ mikroskopā viegli saskatāms. Kristalli rodas gan kā atsevišķas adatas, gan arī saauguši kopā, radiāli ap vienu centru. Ja analizē Co ir ļoti maz, tad ieteicams iztvaicēt analīzes pilienu sausu un reāģentu vest sakarā ar sauso atlikumu. Šī reakcija ir ārkārtīgi jūtīga: tveramais daudzums 0,001 γ Co. Apgrieztā veidā tā der arī Hg pierādīšanai.

Arī citi divvērtīgie kationi: Cu, Cd un Zn mēdz kristalizēties kopā ar Co; tad kristallu forma ir citāda un nokrāsa nav vairs spilgti zila. Arī Ni traucē. Tādēļ Co iepriekš nogulsnējams $K_3[Co(NO_2)_6]$ veidā un nogulsnes izšķīdināmas 2 n HCl skābē.

11. Pērle zila.

Niķelis. Ni = 58,69.

Kārtības skaitlis 28. Vērtība II un III. Īp. sv. 9,04; k. p. 1450°.

251. §. Dabā galvenās niķeļa rūdas ir dzelzs-niķeļa olis, NiS. .2FeS, ko atrod Kanadā, un minerāls garniērīts, $(Ni, Mg)H_2SiO_4$, ko ved no Jaun-Kaledonijas salām. No tiem iegūst niķeļa gadā ap 48.000 tonnu.

Iegūst Ni metālu no oksīda, to reducējot ar oglekli.

Īpašības. Ni ir balts metāls, cietāks un sīkstāks par dzelzi, kaļams un stiepjams. Tas ir izturīgs pret gaisu un mitrumu; tādēļ dzelzs un citu metālu priekšmetus pārklāj ar niķeli, niķelē, lai tos pasargātu no korozijas. Niķelis šķīst visās stiprās skābēs; mazā daudzumā tas šķīst arī vājās organiskās skābēs, un tādēļ niķeļa traukos nevar vārīt skābus ēdienus: niķeļa sāļi ir indīgas. Ja niķeļa oksīdu reducē ar H_2 , tad dabū piroforisku niķeli, kas gaisā aizdegas. Niķelim piemīt īpašība uzsūkt ūdenradi un to atkal atdalīt in statu nascendi; šās īpašības dēļ Ni lieto par katalizatoru dažādās reducēšanās un hidrēšanās.

Oksīdi un hidroksīdi. Attiecībā pret skābekli Ni var būt divvērtīgs un trīsvērtīgs. **Niķeļa (II)-oksīdu, NiO**, dabū, ja izkarsē kādu Ni⁺⁺ sāli ar gaistošu anionu, piem. nitrātu vai karbonātu. NiO ir zaļš pulveris; viegli šķīst skābēs. Divvērtīgā Ni **hidroksīdu, Ni(OH)₂**, iegūst, ja ūdenī izšķīdinātu Ni⁺⁺ sāli sadala ar sārmu. Tas ir zaļā kā ābols krāsā un gaisā neoksidējas (atšķirība no $Co(OH)_2$); tikai ļoti spēcīgi oksidētāji, piem. ClO' ions, to spēj oksidēt. Ni(OH)₂ šķīst amonjakā un veido kompleksu niķeļa tetramminkationu, $Ni(NH_3)_4^{++}$, kas ir spilgtā zilā krāsā un atgādina atbilstošo vara kationu. Trīsvērtīgā niķeļa **hidroksīdu, Ni(OH)₃**, dabū, ja ūdenī izšķīdinātai niķeļa sālij pieliek oksidētāju un tad to sadala ar sārmu. Ni(OH)₃ ir melnā krāsā; tas satur vairāk skābekļa nekā atbilst formulai; to izkarsējot dabū oksīdu Ni_2O_3 , arī melnā krāsā. Trīsvērtīgie niķeļa oksīds un hidroksīds neveido sāļi; tie šķīst tikai konc. skābēs, pie tam ar sadalīšanos, gluži tāpat kā atbilstošie kobalta savienojumi (249).

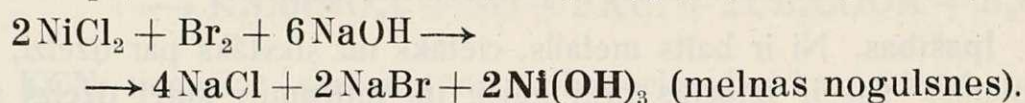
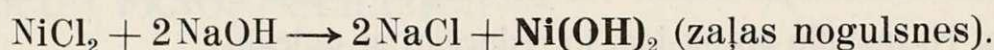
Visas niķeļa sāļi, vienkāršās un kompleksās, ir atvasinātas no divvērtīgā niķeļa; tikai oksīds un hidroksīds var būt arī trīsvērtīgi. Niķeļa sāļi kristalizējas ar ūdeni: sulfāts, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, nitrāts, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, chlorīds, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Ar kristallūdeni tās ir zaļā krāsā, un tādā pat krāsā ir šo sāļu šķīdumi ūdenī. Izkarsētas, bez kristallūdens Ni sāļi ir

dzeltenas. Interesanta krāsu spēle iznāk, ja samaisa niķeļa sāls šķīdumu ar kobalta sāls šķīdumu: ja ionu attiecība ir 3 Ni²⁺ pret 1 Co²⁺, tad šķīdums ir bez krāsas.

Sulfids, NiS, ir melns. Tas nerodas skābā šķīdumā; bet ja tas ir radies baziskā šķīdumā, tad skābēs tas vairs nešķīst. Tapat izturas arī kobalta sulfids, CoS. Pietiekama izskaidrojuma šai parādībai vēl nav.

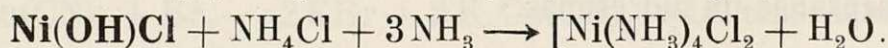
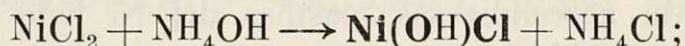
252. §. Reakcijas.

1. **Alkaliju sārmī** nogulsnē zaļu kā ābols niķelohidroksidu; to var oksidēt par melnu niķelohidroksidu tikai ar ļoti spēcīgiem oksidētājiem (ClO', BrO', S₂O₈'', bet ne H₂O₂).



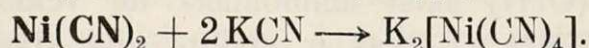
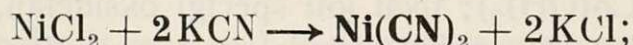
2. **Na₂CO₃** nogulsnē zaļu niķeļa karbonātu.

3*. **NH₄OH** nogulsnē zaļu bazisku sāli. Ammonija sāļu klātbūtē nogulsnes var arī nerasties. Nogulsnes izšķīst reaģenta pārākumā ar zilu nokrāsu (līdzība ar Cu²⁺ ionu) kā kompleksa niķeļa tetramminsāls.

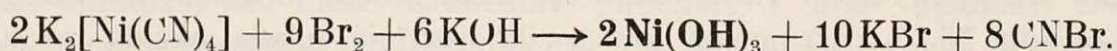


4. **Ammonija sulfids** nogulsnē melnu sulfidu, NiS, kas nešķīst atšķ. skābēs.

5*. **KCN** nogulsnē gaišzaļu cianidu, kas izšķīst reaģenta pārākumā kā komplekss kalija niķeļa cianids.



Ja pieliek šķīdumam NaOH vai KOH un daudz Br₂-ūdens, tad komplekss cianids sadalās, un izkrit melns niķelohidroksids.



Reakcija neizdodas, ja sākumā analīzei pielej daudz lieka cianida, jo tas reducē Br₂-ūdeni. Citādi šī reakcija ir ļoti jūtīga un ar to var atrast niķeli, kobaltam klātesot.

6*. **Dimetilglioksims**. Ja pie vāji baziska analīzes šķīduma pieliek dažus kristallīnus dimetilglioksima un uzvāra, tad niķeļa klātbūtē rodas gaišsarkanās nogulsnes, Ni(C₄H₇N₂O₂)₂.

Kobalta sālis dod ar dimetilglioksimu brūnu šķīdumu. Ja klāt ir ļoti daudz kobalta un maz niķeļa, tad ir ieteicams iepriekš nogulsnēt kobaltu kā $K_3Co(NO_2)_6$ un tad meklēt niķeli.

7. Mikroreakcija ar dimetilglioksimu. Vāji amoniakālu vai etiķskābu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa sasilda uz mikrodegļa, ieliek tanī mazu kristallīgu dimetilglioksima un novēro mikroskopā: gaišsarkanas adatas ap dimetilglioksima kristallīgu rodas tikai ļoti atšķaidītos ($< 0,06\%$) Ni^{2+} šķīdumos; koncentrātos parādās sarkani plankumi un joslas. Ja klāt ir daudz Co^{2+} , tad ieteicams to iepriekš atdalīt kalija kobaltinītrīta veidā. Tveramais daudzums $0,01\text{ g } Ni^{2+}$.

Mangans. Mn = 54,93.

Kārtības skaitlis 25. Vērtība II, III, IV, VI un VII. Īp. sv. 7,03; k. p. 1260° .

253. §. Dabā. Ievērojamākās mangana rūdas ir piroluzīts, MnO_2 , braunīts, Mn_2O_3 , manganīts, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, hausmanīts, Mn_3O_4 un mangana špats, $MnCO_3$. Gadā izmanto ap 3.000.000 tonnu rūdas.

Iegūšana. Tīru manganu iegūst ar termīta paņēmieni, reducējot Mn_3O_4 ar alumīniju (238).

Īpašības. Mn metāls ir tērauda pelēkumā, ļoti ciets un trausls. Mazliet paaugstinātā temperatūrā tas izspiež ūdeņradi no ūdens; šķīst visās skābēs. Gaisā sadeg par Mn_3O_4 .

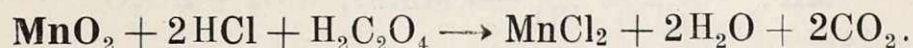
Oksīdi. Manganam ir daudz oksīdu: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 un Mn_2O_7 ; bez tam vēl maisīts oksīds $Mn_3O_4 = MnO_2 \cdot 2MnO$. Divvērtīgā un trīsvērtīgā mangana oksīdi ir baziski, pārējie divi MnO_2 un Mn_2O_7 skābi. Gandrīz visas sālis, kur Mn ir kations, ir atvasinātas no divvērtīgā oksīda.

254. §. Divvērtīgā mangana savienojumi.

Mangana (II)-oksīds, manganooksīds, MnO; to iegūst, ja kādu augstāku Mn oksīdu reducē ar ūdeņradi sarkanas kvēles temperatūrā. Tas ir zaļpelēks pulveris; viegli šķīst skābēs; ar ūdeni nesavienojas.

Hidroksīds, Mn(OH)₂, rodas kā baltas nogulsnes, ja kādu mangana (II)-sāli sadala ar sārmi, nosargājot to no skābekļa piekļūšanas. Gaisā nogulsnes ātri oksidējas par brūnu manganihidroksīdu, $Mn(OH)_3$.

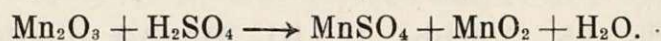
Mangana (II)-sālis, manganosālis iegūst no dabiskajām rūdām, šķīdinot tās skābēs kopā ar kādu reducētāju, piem., skābekļskābi.



Sālis cietā veidā un arī šķīdumā ir iesārtā krāsā. Šo sāļu kations, divvērtīgais manganoions skābā vidē ir visstabilākais mangana ions; tādēļ arī divvērtīgās sālis ir pastāvīgas ūdens šķīdumā, jo šķīduma reakcija no hidrolizes ir vāji skāba. Parastākās sālis ir sulfāts, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, chlorīds, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nitrāts, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Visas tās šķīst ūdenī. Ūdenī nešķīst mangana borāts, karbonāts, fosfāts, oksalāts un sulfīds; bet šis sālis šķīst skābēs.

255. §. Trīsvērtīgā mangana savienojumi.

Mangana (III) - oksīds, manganioksīds, Mn_2O_3 . To iegūst kā brūnu pulveri, ja mangana dioksīdu izkarsē skābekļa atmosfērā, pie kam atdalās skābeklis. Dabā tas sastopams kā minerāls braunīts. Skābēs tas šķīst tikai daļai, ar disproporcionēšanos: viena daļa reducējas par divvērtīgu, tā izšķīst; otra daļa oksidējas par četrvērtīgu, tā paliek pāri.

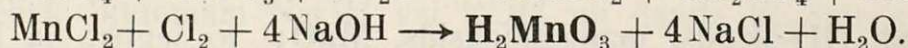


Ja Mn_2O_3 gaisā stipri karsē, tas zaudē vēl skābekli un pārvēršas par Mn_3O_4 ; šis pēdējais ir 2MnO un MnO_2 ķīmisks savienojums. Trīsvērtīgais hidroksīds $\text{MnO}(\text{OH})$ dabā ir sastopams kā minerāls manganīts.

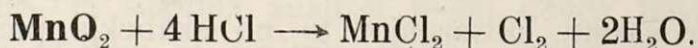
Trīsvērtīgās mangani sālis ir brūnā vai violetā krāsā. Tās nav pastāvīgas. Ūdens šķīdumos tās disproporcionējas par divvērtīgām manganosālīm un četrvērtīgo oksīdu MnO_2 . Šis sālis ir pastāvīgas tikai tad, ja trīsvērtīgais mangani ions Mn^{2+} ir saistīts pie trīsvērtīga aniona, piem., mangani fosfāts, $\text{MnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, violetā krāsā, vai arī kompleksā savienojumā, piem., kā kompleksais kalija mangani cianīds, $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$. Trīsvērtīgā mangana violetā nokrāsa ir ļoti jutīga reakcija uz manganu borāta vai fosfāta pērlē oksidējošā liesmā.

Četrvērtīgā mangana savienojumi.

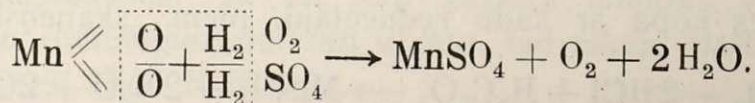
256. §. Sālis, kur mangans būtu kā četrvērtīgs kations, nav pazīstamas. Pazīstams ir tikai dioksīds, MnO_2 , kas dabā ir sastopams kā minerāls piroluzīts. Laboratorijā to var iegūt, ja divvērtīgās manganosālis karstā konc. HNO_3 skābē oksidē ar KClO_3 , vai arī neitrālā vai baziskā vidē tās oksidē ar Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 u. c. Baziskā vidē rodas hidrāts, H_2MnO_3 , t. i. $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Mangana dioksīds nešķīst atšķaidītās skābēs. Konc. HCl skābē tas šķīst ar Cl_2 atdalīšanos un reducējas par divvērtīgu manganochlorīdu. Tādēļ to bieži lieto chlora iegūšanai laboratorijas vajadzībām.

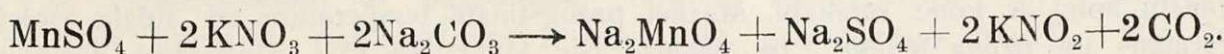


Skābā vidē MnO_2 ir spēcīgs oksidētājs. Tas oksidē skābeņskābi par $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, HCl par Cl_2 un H_2O_2 par brīvu skābekli O_2 .



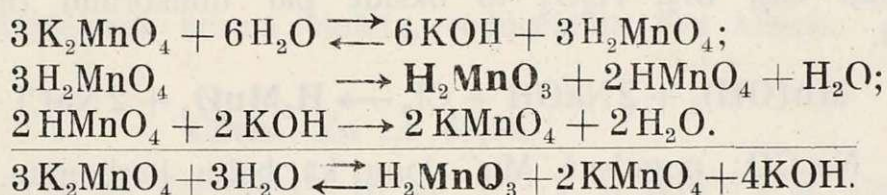
Mangandioksida hidrāts ir vāja skābe, manganpaskābe, H_2MnO_3 . Tā skābās īpašības parādās tai apstākļi, ka nogulsnēdamies no šķīdumiem tas vienmēr rauj sev līdzīgi vienvērtīgos un divvērtīgos kationus. Ir pazīstami arī savienojumi $CaMnO_3$, $BaMnO_3$ u. c.

257. §. Sešvērtīgā mangana savienojumi ir manganāti ar anionu MnO_4^{2-} . Manganātions ir spilgtā zaļā krāsā. Manganāts rodas, ja kādu mangana savienojumu baziskā vidē karsē gaisam klātesot, vēl ātrāk, ja klāt ir kāds oksidētājs.



Manganāti ir pastāvīgi tikai baziskā vidē. Skābā vidē tie sadalās, disproporcionējoties par četrvērtīgā mangana dioksīdu (manganpaskābi) un permanganātu, kur Mn ir septiņvērtīgs. Pati manganskābe (H_2MnO_4) un tās anhidrīds (MnO_3) nav pazīstami. Zaļā manganātiona nokrāsa, kas labi saredzama visniecīgākā daudzumā, ir ļoti jūtīga reakcija uz manganu, jo visi mangana savienojumi, ja tos baziskā vidē karsē kopā ar oksidētāju, pārvēršas par manganātu.

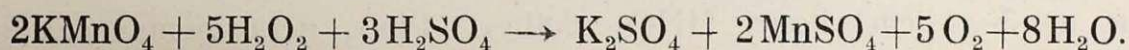
Udens šķīdumā manganāti diezgan stipri hidrolizējas: hidrolītiski atbrīvotā manganskābe tūlīt sadalās (disproporcionējas) par manganpaskābi un manganpārskābi; pēdējā ir pastāvīgāka.



Atbrīvotā baze, KOH, ierobežo sadalīšanās procesu, jo tā aizkavē hidrolīzi; bez tam baziskā vidē pastāvīgs ir arī manganāts. Ja šķīdumu paskābina, šie kavēkļi zūd, un reakcija pilnīgi norit no kreisās pušes uz labo, līdz kamēr viss manganāts ir sadalījies: zaļās manganāta krāsas vietā stājas sarkanvioletā permanganāta nokrāsa, un rodas nogulsnes H_2MnO_3 .

Septiņvērtīgā mangana savienojumi.

258. §. Manganpārskābe, $HMnO_4$, un permanganāti ir raksturīgā sarkanvioletā nokrāsā. Nokrāsa pieder permanganātionam MnO_4^- , kur Mn ir septiņvērtīgs. Permanganātus iegūst, oksidējot manganātus ar Cl_2 ; tie rodas arī, ja manganāti skābā vidē disproporcionējas. Parastā sāls ir kalija permanganāts, $KMnO_4$, ko lieto analitiskās reakcijās kā ārkārtīgi spēcīgu oksidētāju. Permanganāta šķīdumu nevar filtrēt caur papīra filtru, jo papīrs to reducē, sevišķi baziskā šķīdumā, par zaļu manganātu. Skābā šķīdumā permanganāts oksidē arī H_2O_2 par brīvu O_2 .



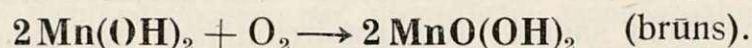
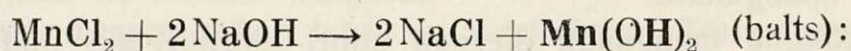
Udens šķīdumā ir pazīstama arī pati manganpārskābe, HMnO_4 . To var sakoncentrēt līdz 20%-īgam šķīdumam, tad tā sāk sadalīties par brīvu skābekli un manganpaskābi, H_2MnO_3 . Arī atšķaidītos šķīdumos tā pamazām sadalās.

Raksturīgā permanganātiona nokrāsa ir ļoti jūtīga reakcija uz mangana savienojumiem.

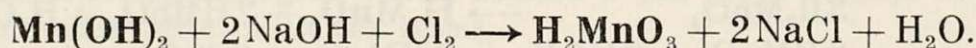
Mangana (VII) - oksīds, heptoksīds, Mn_2O_7 , ir manganpārskābes anhidrīds. Tas atbrīvojas kā tumšs šķidrums ar metālisku nokrāsu, ja sasmalcinātu kalija permanganātu aplej ar konc. sērskābi. Mazliet paaugstinātā temperatūrā tas atdala violetus garaiņus un ozona smaku: tas sadalās par MnO_2 un O_3 . Terpentīnā samērcēta vate aizdegas, ja to tuvina šķīdumam. Ar ūdeni manganheptoksīds veido atkal manganpārskābi.

259. §. Reakcijas.

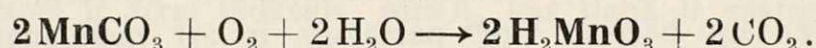
1. **Alkaliju sārmī** nogulsnē manganionu, Mn^{++} , kā baltu manganohidroksīdu, kas ar gaisa skābekli oksidējas par brūnu manganihidroksīdu.



Oksidētāji Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 to oksidē par tumšbrūnu (melnu) manganpaskābi.



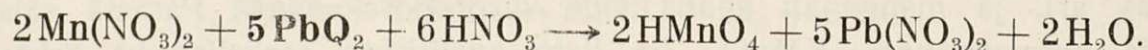
2. **Na_2CO_3** nogulsnē Mn^{++} ionu kā baltu karbonātu. Karstumā tas oksidējas ar gaisa skābekli par H_2MnO_3 .



3. **NH_4OH** nepilnīgi nogulsnē Mn^{++} ionu kā baltu manganohidroksīdu; ja klāt ir daudz amonija sāļu, nogulsnes nerodas. Bet ja analīzei piekļūst gaisa skābeklis, pamazām izkrīt brūnais manganihidroksīds.

4. **$(\text{NH}_4)_2\text{S}$** nogulsnē manganosulfīdu, MnS , miesas krāsā, dažreiz arī gaišzaļā krāsā. Sulfīds viegli izšķīst atšķaidītās skābēs, arī etiķskābē.

5.* **Svina dioksīds, PbO_2 ,** verdošā konc. HNO_3 skābē oksidē visus mangana savienojumus par manganpārskābi sarkanvioletā krāsā. Daudz Cl' , Br' un J' šo reakciju traucē.

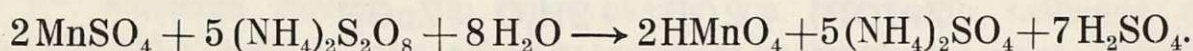


Reakcija neizdodas arī tad, ja analizējamā viela ir MnO_2 , kas nešķīst HNO_3 skābē. Tādā gadījumā analīzi izšķīdina atšķ. HNO_3 skābē, pieliekot mazu kristallīnu skābeņskābes un tad no šā šķīduma ņem 1—2 cm^3 un sajauc ar 3—4 cm^3 konc. HNO_3 skābes. PbO_2 ņem vienu naža galu.

Pēc uzvārīšanas maisījumu atšķaida ar ūdeni un gaida, lai PbO_2 nostājas dibenā. Sarkanvioleta šķīduma nokrāsa norāda uz Mn klātbūti. Ļoti jutīga reakcija.

6.* Visi mangana savienojumi, ja tos sakausē ar sodu un salpetri, oksidējas par manganātu, Na_2MnO_4 , tumšzaļā krāsā. Ja sakausējumu izvelk ar ūdeni un šķīdumu paskābina ar etiķskābi, zaļā nokrāsa pazūd un parādās sarkanvioletā permanganāta nokrāsa. Reakcijas sk. augstāk.

7. **Mikroreakcija ar persulfātu.** Istabas temperatūrā Mn^{++} sālis ar persulfātu nereaģē, paaugstinātā temperatūrā nogulsņējas MnO_2 . Bet ja ir klāt mazā daudzumā Ag^+ ions, kas reakciju katalizē, tad rodas manganpārskābe, HMnO_4 , kas ar savu sarkanvioleto nokrāsu saskatāmā vismazākā daudzumā.



Reakciju izdara porcelāna tiģelī. Vāji skābu analīzes pilienu, kas nesatur Cl^- un Br^- , sajauc ar pilienu 1% -īga AgNO_3 , maisījumam pieber vienu naža galu ammonija vai kalija persulfāta un viegli uzsilda uz mikrodegļa: sarkanvioleta nokrāsa norāda uz Mn. Tveramais daudzums 0,2 γ Mn, robežkoncentrācija 1 : 100 000.

8. **Pērle** oksidējamā liesmā violeta, reducējamā bez krāsas.

Cinks. Zn = 65,38.

Kārtības skaitlis 30. Vērtība II. Īp. sv. 7,1; k. p. 419°; v. p. 918°.

260. §. **Dabā** cinka savienojumi ir minerāli cinka māns, ZnS , galmejs, ZnCO_3 , u. c.

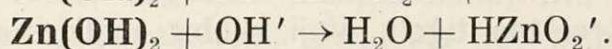
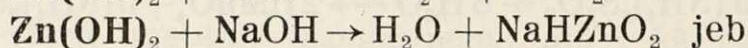
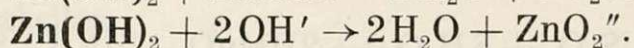
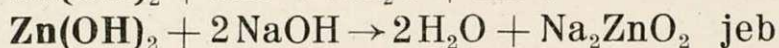
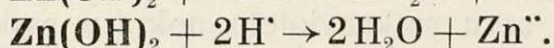
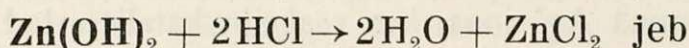
Iegūst metallisku cinku, reducējot cinka oksīdu ar oglekli slēgtā ceplī pie 1200°. Reducētais cinks tādā temperatūrā ir gāzveidīgā stāvoklī; to ievada vēsākā telpā, kur nav skābekļa un kur tas zem 900° kļūst šķidr. Ja garaiņus ātri atdzesē, dabū t. s. cinka putekļus, ko lieto par spēcīgu reducētāju. Ļoti tīru cinku iegūst, ja elektrolītiski sadala cinka sulfātu, ZnSO_4 , ūdens šķīdumā. Gadā iegūst ap 1.500.000 tonnu cinka.

Īpašības. Cinks ir zilganbalts metāls; istabas temperatūrā tas ir diezgan trausls; pie 150° to var velmēt par skārdu, bet pie 200° tas atkal ir trausls un to var saberzt par pulveri. Šķīst visās skābēs un arī alkalija sārmos, izspiežot ūdeņrādi.

Visos savienojumos cinks ir divvērtīgs. Tas veido kationu Zn^{++} un anionu ZnO_2^{--} , ko sauc par cinkātionu. Cinkions, Zn^{++} , ar NH_3 spēj veidot kompleksus tetrammin- un heksammincinkionus, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ un $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$.

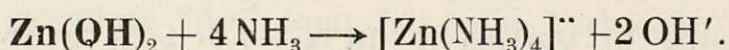
Oksids un hidroksids. Rūpniecībā cinka oksidu, ZnO, iegūst, sadedzinot cinka garaiņus ar gaisa skābekli; tad rodas ļoti smalks, balts pulveris, ko sauc par cinka baltumu un lieto par baltu krāsvielu. Cinka oksids ūdeni nepievieno. Tas šķīst visās stiprās un vidējās skābēs un veido sālis.

Hidroksidu, Zn(OH)₂, dabū, ja ūdenī izšķīdinātu cinka sāli sadala ar sārmu. Hidroksids viegli atdala ūdeni un pārvēršas par oksidu. Zn(OH)₂ ir amfoters: šķīst skābēs un veido cinka sālis ar kationu Zn⁺⁺, un šķīst arī alkaliju sārmos un veido **cinkātus** ar anionu ZnO₂^{''}.

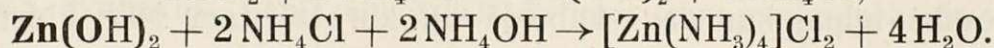
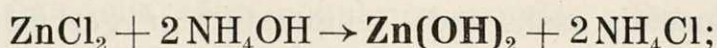


Cinkāti var rasties arī ar citām bazēm, kas ūdenī nešķīst. Tos iegūst, karsējot cinka oksidu kopā ar bazi. Tāds ir R i n m a ņ a zaļums, CoO . 2 ZnO, ko lieto par zaļu krāsvielu; analītiskā praksē to izmanto kā reakciju cinka pierādīšanai.

Cinka hidroksids šķīst arī ammonija hidroksidā; bet tad nerodas vis cinkāts, bet komplekss cinka tetramminions (arī heksamminions).



Tādi kompleksi cinka tetramminioni rodas arī tad, ja ūdenī izšķīdinātām cinka sālim pielej ammonija hidroksidu pārākumā, līdz kamēr sākumā izkritušās nogulsnes atkal izšķīst.



Sālis iegūst, šķīdinot cinka oksidu, ZnO, skābēs. Ūdenī šķīst sulfāts, ZnSO₄ . 7 H₂O (to sauc arī par cinka vitriolu), chlorids, ZnCl₂ . 3 H₂O, nitrāts, Zn(NO₃)₂ . 6 H₂O, acetāts, Zn(CH₃COO)₂ . 7 H₂O u. c. Ūdenī nešķīst karbonāts, fosfāts, oksalāts, sulfids. Cinka sulfids, ZnS (baltā krāsā), nešķīst arī etiķskābē. Stiprās minerālskābēs nešķīst arī cinka ferrocianids, Zn₂Fe(CN)₆

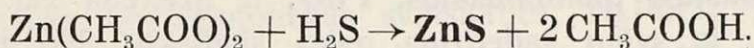
261. §. Reakcijas.

1. **Alkaliju sārmī** nogulsnē baltu želatīnveidīgu hidroksidu, Zn(OH)₂, kas izšķīst reaģenta pārākumā kā cinkāts. Reakcijas sk. augstāk.

2. NH_4OH nepilnīgi nogulsnē hidroksidu, kas šķīst reaģenta pārākumā kā kompleksa cinka tetramminsāls. Reakcijas sk. augstāk.

3. Na_2CO_3 nogulsnē bazisku karbonātu ar mainīgu sastāvu.

4.* **Sērūdeņradis** no neitrāliem un vāji skābiem šķīdumiem nogulsnē baltu cinka sulfidu, kas šķīst stiprās minerālskābēs, bet nešķīst etiķskābē.

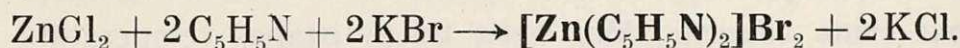


5. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nogulsnē baltu cinka sulfidu.

6.* $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ nogulsnē baltu cinka ferrocianidu, kas nešķīst atšķ. HCl skābē. Konc. HCl nogulsnes pamazām kļūst zilās no ferrocianida sadalīšanās.

7.* **Rinmaņa zaļums.** Ja cinka oksidu vai hidroksidu saslapina ar atšķ. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ šķīdumu un izkarsē sarkanās kvēles temperatūrā (porcelāna tiģelī vai uz Pt stiepuļes), tad pāri paliek zaļa masa, kobalta cinkāts, $\text{CoO} \cdot 2\text{ZnO}$.

8. **Mikroreakcija ar piridīnu un bromīdu vai rodanīdu.** Siltam vāji skābam analīzes pilienam uz priekšmeta stikliņa piejauc mazu pilieniņu piridīna, malā ieliek mazu KBr vai NH_4SCN kristalliņu un novēro mikroskopā. Ja ir klāt Zn^{2+} , tad kristalizējas bromīds resp. rodanīds ar kompleksu cinka-piridīna kationu.



No koncentrētiem Zn^{2+} šķīdumiem sākumā izkrit ļoti sīkas kristallu adatiņas, bet vēlāk izaug lielāki spalvveidīgi kristalli; no atšķaidītiem rodas taisnas, vienkāršas prizmas. Tveramais daudzums ar bromīdu 1 γ , ar rodanīdu 0,1 γ Zn^{2+} .

Līdzīgu reakciju dod arī Cd^{2+} , bet ar SCN^- vēl arī Cu^{2+} .

Svins (Plumbum). Pb = 207,2.

Kārtības skaitlis 82. Vērtība II un IV. Īp.sv. 11,4; k.p. 327°.

262. §. **Dabā** svins sastopams savienojumā ar sēru kā minerāls galenīts, PbS.

Iegūšana. Galenītu apdedzina gaisā; tas oksidējas daļai par oksīdu, PbO, pēdējo reducē ar oglekli par metālu.

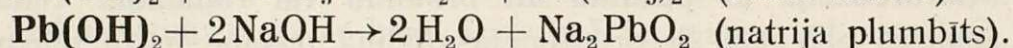
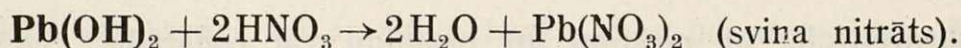
Īpašības. Svins ir zilganpelēks metāls. Istabas temperatūrā tas ir mīksts, viegli griežams un plastisks: no tā var izspiest caurules, plates, dažādas figūras. Svaigs griezumš gaisā ātri oksidējas un kļūst blāvs. Svins viegli šķīst karstā atšķ. HNO_3 skābē.

Svinam ir divas oksidācijas pakāpes: divvērtīgā un četrvērtīgā. Lie-lākā daļa svina savienojumu pieder pie divvērtīgiem. Visi svina savieno-jumi ir indīgi.

263. §. Divvērtīgā svina savienojumi.

Svina (II)-oksids, plumbooksids, PbO, ir dzeltenā vai iesarkanā krā-sā. Tas rodas, ja svinu sadedzina gaisa skābeklī. No tā iegūst visus citus svina savienojumus. Tas šķīst visās stiprās un vidējās skābēs. PbO neuzņem ūdeni.

Svina (II)-hidroksids, plumbohidroksids, Pb(OH)₂, rodas, ja ūdenī iz-šķīdinātu svina sāli sadala ar alkaliju sārmu. Tas ir baltā krāsā; gaisā stāvot, tas pamazām zaudē ūdeni un pārvēršas par oksidu, PbO. Svina hidroksids ir amfoters; tas šķīst skābēs un veido sālis ar kationu Pb²⁺; tas šķīst arī sārmos un veido **plumbītus**, sālis, kur anions ir PbO₂⁻, plum-bitions.



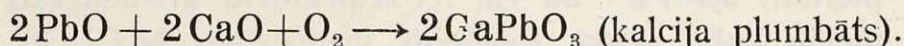
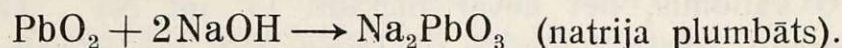
Baziskais raksturs svina hidroksidā tomēr ir lielā pārsvarā pār skābō.

Divvērtīgā svina sālis, plumbosālis. Ūdenī šķīst nitrāts, Pb(NO₃)₂, un acetāts Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O; pēdējam ir saldēna garža, tādēļ to sauc arī par svina cukuru. Maz šķīst ūdenī istabas temperatūrā chlorids, PbCl₂ (1,1%), bromids, PbBr₂ (1%), un jodids, PbJ₂ (0,1%); karstā ūdenī tie šķīst 3—4 reiz vairāk. Nešķīst ūdenī sulfāts, PbSO₄, chromāts, PbCrO₄, fosfāts, Pb₃(PO₄)₂, oksalāts, PbC₂O₄, sulfīts, PbSO₃, kar-bonāts, PbCO₃, un sulfids, PbS. Bazisko karbonātu, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂, sauc par svina baltumu un lieto par krāsvielu. Atšķaidītās skābēs ne-šķīst svina sulfāts un sulfids, bet tie šķīst konc. HCl skābē. Visas svina sālis, izņemot PbS, šķīst alkaliju sārmos, pie kam šķīdumā veidojas plum-bīts, un ammonija tartrātā + NH₄OH; pēdējā gadījumā veidojas ba-zisks svina tartrāta komplekss. Svina sālis šķīst arī etiķskābā ammonijā.

Četrvērtīgā svina savienojumi.

264. §. Svina (IV)-oksids, svina dioksids, PbO₂, ir tumšbrūns pul-veris. To iegūst, oksidējot svina sālis ar hipochlorītu (192), vai elektro-litiski — pie anoda. Svina dioksids pieder pie visspēcīgākiem oksidētā-jiem: konc. HNO₃ skābes šķīdumā tas oksidē mangana savienojumus par mangānpārskābi (259); baziskā vidē tas oksidē chromītus par chromā-tiem. PbO₂ ir skābs oksids: tas nešķīst skābēs un neveido sālis ar četrvērtīgu svina kationu. Arī sārmos tas šķīst grūti, daudz grūtāk nekā

Pb(OH)₂, bet koncentrētā NaOH un KOH nelielā daudzumā tas šķīst un veido **plumbātus**. Vieglāk ir iegūt plumbātus, ja sakausē bazi ar PbO₂ vai PbO, gaisa skābeklim klātesot.



Plumbātus atvasina no hipotētiskās svinskābes, H₂PbO₃, un ortosvinskābes, H₄PbO₄ jeb Pb(OH)₄; atās skābes nav pazīstamas, bet tām atbilstošie plumbāti ir iegūstami. Par ortoplumbātu uzskata miniju, Pb₃O₄, sarkanu krāsvielu, ko iegūst, oksidējot PbO ar gaisa skābekli pie 500°: Pb₂PbO₄. Plumbātos svins ir anionu PbO₃²⁻ un PbO₄²⁻ sastāvā. Ūdenī šķīst tikai Na- un K-plumbāti; ūdens šķīdumā tie hidrolitiski saskaldās.

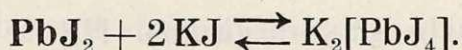
265. §. Reakcijas.

1. Alkaliu sārmi nogulsnē baltu svina hidroksidu, kas šķīst sārma pārākumā kā plumbīts. Reakc. sk. augstāk.

2. Na₂CO₃ nogulsnē bazisku karbonātu ar mainīgu sastāvu.

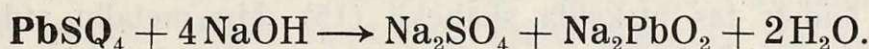
3. HCl skābe un chlorīdi nogulsnē baltu PbCl₂, kas izšķīst karstā ūdenī. Kad ūdens atdziest, PbCl₂ kristalizējas baltās adatās.

4.* KJ nogulsnē dzeltenu PbJ₂, kas izšķīst KJ pārākumā un veido kompleksu kalija jodīdu, kas ir bez krāsas.

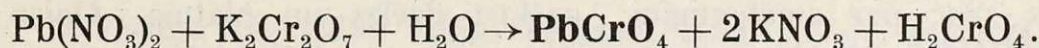


Ja šķīdumu atšķaida ar ūdeni, komplekss disociējas, un atkal izkrit dzeltens svina jodīds.

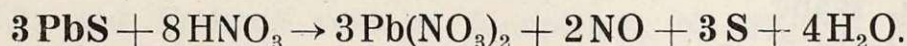
5.* H₂SO₄ un sulfāti nogulsnē baltu svina sulfātu, kas nešķīst atšķaidītās minerālskābēs, bet šķīst konc. HCl skābē un konc. NaOH sārma; pēdējā gadījumā šķīdumā veidojas plumbīts.



6.* K₂CrO₄ un K₂Cr₂O₇ nogulsnē dzeltenu svina chromātu, kas nešķīst etiķskābē un grūti šķīst atšķ. HNO₃ skābē.



7. Sērūdeņradis nogulsnē melnu svina sulfīdu PbS, kas nešķīst amonija polisulfidā, bet šķīst karstā atšķ. HNO₃ skābē.



PbS šķīst arī konc. HCl skābē, atdalot H₂S; tādēļ H₂S nenogulsnē svinu no stipri skābiem šķīdumiem.

8. Mikroreakcija ar tripelnitrītu. Trīskāršie nitrīti ar formulu $\text{Me}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ maz šķīst ūdenī un etiķskābē, ja vienvērtīgā Me vietā ir NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ un Tl^+ ; tādēļ ar tripelnitrīta reakciju var pierādīt visus šos 5 kationus, bet nevar pierādīt Li^+ un Na^+ . Tāpat ar šo reakciju var pierādīt arī Pb^{2+} un Cu^{2+} . Tripelnitrīti kristalizējas tumšbrūnu, gandrīz melnu kubu veidā. Reaģents vienvērtīgo NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ un Tl^+ pierādīšanai ir ar šādu sastāvu: 2 g natrija nitrīta, 0,9 g vara acetāta un 1,6 g svina acetāta izšķīdina 12 cm^3 -os ūdens. Pirms lietošanas 3 daļas no šā šķīduma samaisa ar 1 daļu 2 n etiķskābes; maisījumu nevar ilgi uzglabāt; etiķskābes ietekmē no tā pamazām aiziet NO_2^- ions.

Ja reaģentu gatavo Pb^{2+} vai Cu^{2+} pierādīšanai, tad to gatavo bez meklējamā iona un NaNO_2 vietā ņem atbilstošo daudzumu KNO_2 . Pb^{2+} un Cu^{2+} pierādīšanai labi var lietot arī 3 d. piesātināta KNO_2 ar 1 d. 2 n etiķskābes, ko samaisa pirms lietošanas, bet Cu^{2+} resp. Pb^{2+} ionu ievada reaģenta pilienā kristallīna veidā.

Reakcija. Vāji skābu vai neitrālu analīzes pilienu (vai sauso atlikumu no tā iztvaicēšanas) uz priekšmeta stikliņa ved sakarā ar reaģenta pilienu un pēc brīža novēro mikroskopā: tumšbrūni vai melni kubi liecina, ka reakcija ir pozitīva. Ja analizē ir PbSO_4 , tad to šķīdina amonija acetātā. Tveramais daudzums 0,03 γ Pb^{2+} .

Dzīvsudrabs (Hydrargirum). $\text{Hg} = 200,6$.

Kārtības skaitlis 80. Vērtība I un II. Īp. sv. 13,6; k. p. -39° ; v. p. $+357^\circ$.

266. §. Dabā dzīvsudrabs ir sastopams savienojumā ar sēru kā minerāls cinobrs, HgS , sarkanbrūnā krāsā.

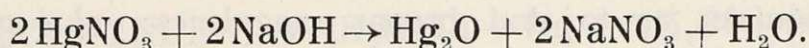
Iegūst brīvu metālu, oksidējot sulfīdu ar gaisa skābekli un karsējot oksīdu, līdz kamēr tas atskalda skābekli (15). Hg metālu atdala no piemaisījumiem ar pārtvaicēšanu. Gadā iegūst ap 4000 tonnu dzīvsudraba.

Īpašības. Dzīvsudrabs ir vienīgais metāls, kas istabas temperatūrā ir šķidr (k. p. -39°). Dzīvsudrabā šķīst gandrīz visi citi metāli, un šķīdumus sauc par amalgamām; nešķīst dzelzs un platīns. Gaisā istabas temperatūrā Hg ir pastāvīgs, bet sakarsēts līdz viršanas temperatūrai, tas pamazām oksidējas ar gaisa skābekli par sarkanu HgO , bet vēl augstākā temperatūrā atskalda skābekli. Hg šķīst HNO_3 skābē un karstā konc. H_2SO_4 skābē.

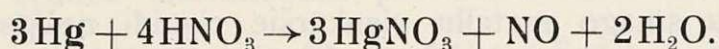
Hg veido divas savienojumu rindas: vienvērtīgā dzīvsudraba jeb merkurosavienojumus un divvērtīgā dzīvsudraba jeb merkurisavienojumus. Pastāvīgāki ir divvērtīgie savienojumi.

Vienvērtīgā dzīvsudraba savienojumi.

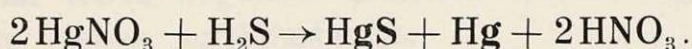
267. §. Dzīvsudraba (I)-oksids, merkurooksids, Hg₂O. Tas rodas, ja vienvērtīgo nitrātu, HgNO₃, sadala ar NaOH vai KOH: nerodas vis hidroksids, jo tas nav pastāvīgs, bet merkurooksids.



Tas ir tumšpelēkā krāsā un nav pastāvīgs; gaismas ietekmē tas pamazām sadalās par HgO un brīvu Hg. Pastāvīgākais vienvērtīgā dzīvsudraba savienojums ir **merkuronitrāts, HgNO₃**. To iegūst, ja Hg metālu izšķīdina aukstā HNO₃ skābē.



Tas viegli šķīst ūdenī, bet viegli arī hidrolizējas un veido baziskas sāļi, kas nogulsņējas; ja šķīdumam pieliek HNO₃ skābi, nogulsnes izšķīst. **Merkurochlorids, HgCl**, rodas kā baltas nogulsnes, ja HgNO₃ šķīdumam ūdenī pielej HCl skābi. To sauc arī par kalomelu (= melna krāsa), jo ar NH₃ tas kļūst melns. Citi vienvērtīgā dzīvsudraba savienojumi: sulfids, jodids un cianids sadalās jau rašanās momentā par divvērtīgu sāli un brīvu dzīvsudrabu.



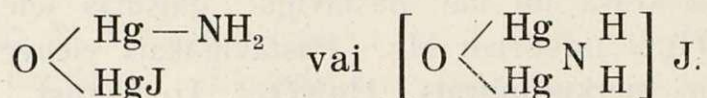
Visu vienvērtīgā dzīvsudraba savienojumu molekulas ir divkārtotas: Hg₂(NO₃)₂, Hg₂Cl₂; tomēr vienkāršības labad tās raksta kā vienkāršas.

Divvērtīgā dzīvsudraba savienojumi.

268. §. Dzīvsudraba (II)-oksids, merkurioksids, HgO. Tas ir dzeltenā krāsā; rodas, ja ūdenī izšķīdinātu divvērtīgu sāli sadala ar NaOH. Hidroksids, kam te vajadzētu rasties, nav pastāvīgs: atskalda ūdeni un pārvēršas par oksīdu. HgO sarkanā krāsā dabū, ja Hg metālu karsē gaisā ap 350°; nokrāsas izšķirība rodas no graudiņu lieluma. HgO šķīst skābēs; bet arī cietā veidā tas reaģē ar daudzām sāļiem, sevišķi ar jodīdiem un cianīdiem.

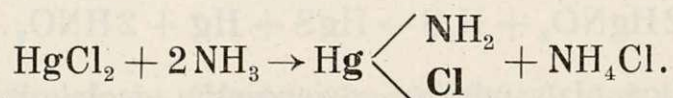
No divvērtīgā Hg sālim ūdeni vislabāk šķīst nitrāts, **Hg(NO₃)₂**. To iegūst, ja karstā konc. HNO₃ šķīdina Hg metālu. No citām sāļiem ievērojama ir **merkurihlorids, HgCl₂, jeb sublimāts**. Tas diezgan maz šķīst ūdenī (7%), bet tā šķīdība palielinās, ja klāt ir kāds cits chlorīds, piem., NaCl; tad šķīdumā veidojas komplekss, Na₂[HgCl₄]. Ūdens šķīdumā (0,1 n) HgCl₂ ir disociēts tikai 0,01%; tāds mazs disociācijas grāds norāda uz to, ka šķīdumā ir asociētas molekulas (HgCl₂)_x. Sublimātu lieto medicīnā kā antiseptisku līdzekli. Vēl mazāk šķīst ūdenī bromīds,

HgBr₂, (0,6%). Jodids, **HgJ₂**, ir sarkanā krāsā (otra dzeltenā modifikācija ir pastāvīga tikai virs 126°); tas nešķīst ūdenī un atšķaidītās skābēs, bet šķīst KJ šķīdumā un veido kompleksu, $K_2[HgJ_4]$. Šis komplekss ir tik pastāvīgs, ka NaOH un KOH sārmi to nesadala un nenogulsnē dzīvsudraba oksīdu. $K_2[HgJ_4]$ maisījumu ar KOH sauc par Neslera reaģentu. Ammonjaks ar to dod brūnas nogulsnes: oksi-merkuri-amidojodīdu vai oksi-merkuri-ammonija-jodīdu.

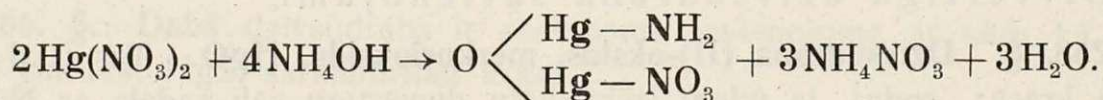


Dzīvsudraba (II)-cianīds, Hg(CN)₂, ir raksturīgs ar to, ka tas labi šķīst ūdenī (citu smago metālu vienkāršie cianīdi nešķīst), bet nav nemaz disociēts. To nesadala ne stipras skābes, ne sārmi, bet sadala vienīgi H₂S, nogulsnēdams HgS. Šīs īpašības dēļ, veidot ar CN' ionu nedisociētu cianīdu, Hg⁺⁺ ions kā arī HgO cietā veidā sadala visus kompleksos cianīdus, atraujot tiem CN' ionus (155).

Interesantas ir ammonjaka reakcijas ar divvērtīgā Hg sālīm. Te rodas kompleksi, kuņos viens ammonjaka H atoms ir apmainīts ar vienu Hg iona vērtību (1/2 Hg atoma), rodas vienvērtīga amidogrūpa — NH₂. Visu kompleksu var saukt par merkuriamidosaļi.



Bet ja ņemtās Hg sāls aniona sastāvā ir skābeklis, tad tas ieiet arī veidotā kompleksa sastāvā: rodas oksi-merkuri-amido-sāls.



Dzīvsudraba sulfīds, HgS, ir pazīstams divās modifikācijās: melnā un sarkanā. Melnā rodas, kad no šķīduma nogulsnē Hg⁺⁺ ionu ar H₂S. Šī modifikācija mazā daudzumā šķīst nātrija sulfīdā Na₂S un no šķīduma kristalizējas kā sarkanā modifikācija. Pārvēršanu var izdarīt arī vēl citādā kārtā. Tā mākslīgi ražo sarkano krāsvielu cinobru. HgS nešķīst arī konc. HNO₃ skābē, bet šķīst karaļūdenī.

Merkuroiona, Hg⁺, reakcijas.

269. §. 1. NaOH un KOH nogulsnē pelēku merkurooksīdu **Hg₂O**, jo hidroksīds nav pastāvīgs.

2. Na₂CO₃ nogulsnē netīru dzeltenu karbonātu, **Hg₂CO₃**, kas paaugstinātā temperatūrā sadalās par Hg, HgO un CO₂.

3.* **HCl skābe un chlorīdi** nogulsnē baltu merkurochlorīdu, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.

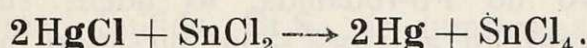
4.* **NH₄OH** dod tumšpelēkus savienojumus, pat ar cietām sāļīm. Nogulsnes sastāv no baltas merkuri-amido-sāls un melna brīva Hg (smalkā sadalījumā metalli izskatās melni).



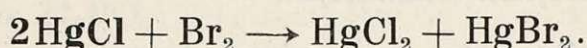
Te viens Hg atoms oksidējas par divvērtīgu, otrs reducējas par brīvu Hg.

5. **H₂S** nogulsnē maisījumu, kas sastāv no **HgS** un **Hg**.

6.* **SnCl₂** reducē merkurosālis par brīvu dzīvsudrabu melnā krāsā.



7.* **Oksidētāji** (Cl₂, Br₂) oksidē nešķīstošo merkurochlorīdu (un arī citas sāļīs) par ūdenī šķīstošu merkurichlorīdu vai bromīdu.

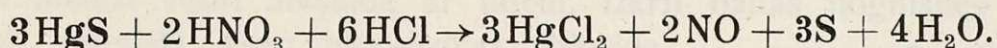


Merkuriiona reakcijas.

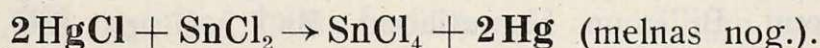
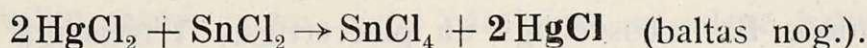
1. **NaOH un KOH** nogulsnē dzeltenu oksīdu, **HgO**, jo hidroksīds, kam te vajadzētu rasties, nav pastāvīgs.

2. **Na₂CO₃** nogulsnē brūnu bazisku karbonātu (apm. HgCO₃·3HgO), kas karstā šķīdumā pilnīgi hidrolizējas par HgO un CO₂.

3. **H₂S** nogulsnē melnu **HgS**. Koncentrētos šķīdumos dažreiz rodas balts starpprodukts **Hg₃S₂(NO₃)₂** vai **Hg₃S₂Cl₂**, kas no turpmākas H₂S iedarbības pārvēršas par melnu sulfīdu, **HgS**. Tas šķīst karāļūdenī.



4.* **SnCl₂** pakāpeniski reducē divvērtīgos dzīvsudraba savienojumus par vienvērtīgiem un brīvu Hg: sākumā rodas baltas nogulsnes, kas no reaģenta pārākuma kļūst melnas.



5. **NH₄OH** dod ar divvērtīgā Hg sāļīm baltas nogulsnes, kuŗu sastāvs var būt dažāds. Reakcijas sk. augstāk.

6.* **Aluminijs** (skārds vai stiepuļe). Ja Al metallu, kas notīrīts ar NaOH vai HCl, iemērc uz laiku Hg sāls šķīdumā, tad uz aluminiņa virsmas rodas plāna kārtiņa amalgamas. Ja aluminiņu pēc tam noskalo un

liek stāvēt, tad tai vietā, kur ir radusies amalgama, norit Al oksidēšanās: rodas hidroksids, $\text{Al}(\text{OH})_3$, kas kā iepelēkas šķiedras aug augumā. Ja dzīvsudraba savienojums ir cieta viela (HgCl , HgS , HgO), tad to var uzlikt uz Al skārda un saslapināt ar pilienu NaOH . Ļoti jūtīga reakcija, derīga visiem Hg savienojumiem.

7.* Mikroreakcija ar $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Šī ir apgriezta Co^{++} pierādīšanas reakcija (250). Vāji skābu analīzes pilienu (vai tā sauso atlikumu pēc iztvaicēšanas) uz priekšmeta stikliņa ved sakarā ar reaģenta pilienu un novēro mikroskopā: zilas adatas, izkaisītas pa visu pilienu vai radiāli sakcotas ap vienu centru, norāda uz Hg^{++} vai Hg^+ . Tveramais daudzums $0,04 \gamma \text{ Hg}$.

Reaģentu gatavo no Pb-rodanīda, to ūdens suspensijā sadalot ar H_2S un filtrātu neitralizējot ar CoCO_3 un piesātinot ar NH_4SCN sāli. Tā vietā var lietot arī piesātinātu NH_4SCN šķīdumu, ievadot reaģenta pilienu uz stikliņa CoCl_2 kristalliņu. Iztvaicējot analīzes pilienu nedrīkst stipri karsēt, jo Hg savienojumi sublimējas.

8. Sausa reakcija. Hg savienojumi karsējamā stobriņā sublimējas. Ja analīzi sajauc ar izkarsētu Na_2CO_3 , tad sublimējas brīvs **Hg**, kas kā sīkas, pelēkas pilītes sakrājas karsējamā stobriņa augšgalā.

Bismuts. Bi = 209,0.

Kārtības skaitlis 83. Vērtība III un V. Īp. sv. 9,8; k. p. 271° .

270. §. Dabā bismutu atrod kā tīrradni un savienojumā ar sēru kā bismuta spīdi, Bi_2S_3 . Bismuts ir mazā daudzumā sastopams elements.

Iegūst Bi metālu no oksīda, to reducējot ar oglekli.

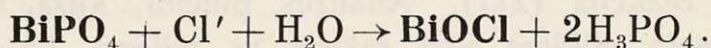
Īpašības. Bismuts ir trausls metāls, lielos kristallos ar iesarkanu spīdumu. Samērā ar citiem metāliem vāji vada siltumu un elektrību. Gaisā karsēts sadeg par oksīdu, Bi_2O_3 ; šķīst karstā atšķ. HNO_3 skābē.

Savienojumos Bi ir trīsvērtīgs un piecvērtīgs. Trīsvērtīgā pakāpē tas veido bismutionu, Bi^{+++} , un bismutilionu, BiO^+ . Grupa BiO^- ir vienvērtīga, un tā ir raksturīga baziskām bismuta sālim. Piecvērtīgā pakāpē bismuts veido anionu, BiO_3^- , bismutationu. Piecvērtīgā pakāpē nav pastāvīga, tā viegli reducējas; analītiskā praksē tai nav nozīmes.

Oksīds un hidroksīds. Oksīds, Bi_2O_3 , rodas, kad sasmalcināts Bi metāls karstumā oksidējas ar gaisa skābekli. Tas ir tumšdzeltens pulveris; šķīst visās skābēs.

Hidroksids, **Bi(OH)₃**, rodas, ja kādas Bi-sāls šķīdumu sadala ar NaOH vai KOH, ņemot sārmi lielā pārākumā. Tas ir balts; pie 100° tas daļai zaudē ūdeni un pārvēršas par BiO(OH); vēl augstākā temperatūrā tas pārvēršas par oksīdu, Bi₂O₃.

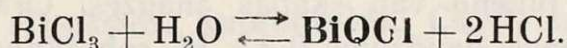
Sālis, kur Bi ir kations, iegūst no oksīda, to šķīdinot skābēs. Visas bismuta sālis ūdens šķīdumā un pat atšķaidītās skābēs stipri hidrolizējas, pie kam rodas kristaliskas baziskas sālis; pēdējām par kationu ir vienvērtīgā bismutilgrupa, BiO', tādēļ arī pašas sālis sauc par bismutil-sālīm, piem., BiOCl ir bismutilchlorīds; dažreiz gan tās sauc arī par oksisālīm un saka „bismuta oksichlorīds“. Normālās sālis bez sadalīšanās šķīst tikai stipri skābos šķīdumos. Parastās laboratorijas sālis ir nitrāts, Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O, chlorīds, BiCl₃ · H₂O, un baziskais nitrāts, BiONO₃, ko lieto arī medicīnā. Sulfīds, **Bi₂S₃**, ir tumšbrūnā krāsā; to var izšķīdināt karstā atšķ. HNO₃ skābē. Fosfāts, BiPO₄, grūti šķīst HNO₃ skābē, tādēļ to lieto fosforskābes atdalīšanai. Bet fosfātu BiPO₄ sadala halogēnioni Cl', Br', J' un SO₄^{''} ions: rodas bazisks bismutilhalogēnīds resp. sulfāts, un atbrivojas H₃PO₄:



No piecvērtīgā bismuta savienojumiem pazīstama ir bismutskābe, **HBiO₃**. Tā rodas, ja baziskā vidē hidroksīdu oksidē ar Cl₂; tad nogulsnes kļūst sarkanas un, pēc izmazgāšanas ar HNO₃ skābi, satur bismutskābi. Tā ir spēcīgs oksidētājs un viegli reducējas par oksīdu, Bi₂O₃.

271. §. Reakcijas.

1. **Hidrolīze.** Visas bismuta sālis viegli hidrolizējas: ja skābē izšķīdinātu analīzi stipri atšķaida ar ūdeni, izkrit baltas nogulsnes — baziska sāls. Sevišķi stipri hidrolizējas chlorīds.



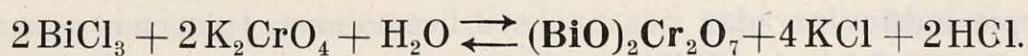
Reakcija ir apgriezeniska: pielejot skābi, nogulsnes var izšķīdināt.

2. **Alkaliu sārmi**, ja tos pielej pārākumā, nogulsnē baltu **Bi(OH)₃**.

3. **NH₄OH** nogulsnē baltu bazisku sāli ar mainīgu sastāvu, ne hidroksīdu.

4. **Na₂CO₃** nogulsnē bazisku karbonātu ar mainīgu sastāvu.

5. **K₂Cr₂O₇** un **K₂CrO₄** nogulsnē dzeltenu bismutildichromātu.



6.* **Na₂HPO₄** nogulsnē baltu **BiPO₄**, kas nešķīst atšķ. HNO₃ skābē.

tumŗā istabā, tad ar luminiscenci vēl var atrast 0,0001 γ Bi. Līdzīgos apstākļos luminiscences reakcijas vēl dod Sb ar zaļganzilu, Mn ar dzeltenu nokrāsu; tie var traucēt.

Vaŗš (Cuprum). Cu = 63,57.

Kārtības skaitlis 29. Vērtība I un II. Īp. sv. 8.93; k. p. 1083°.

272. §. Dabā vaŗš pa retam sastopams arī kā tīrradnis, bieŗāk savienojumā ar sēru un skābekli; ar sēru kā minerāls chalkopirīts, CuFeS_2 un Cu_3FeS_3 ; ar skābekli kā kuprīts, Cu_2O , malachīts, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ u. c.

Iegūŗana. Sulfīdu rūdas apdedzina un iegūto oksīdu reducē ar ogļekli. Pilnīgi tīru metālu, kāds ir vajadzīgs elektriskiem vadiem, iegūst, vaŗu rafinējot ar elektrību. Vannā, kur par elektrolītu ir $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, par anodu iekāŗ netīrā vaŗa plāksni, par katodu tīra vaŗa skārdu. Pie anoda netīrais vaŗš iet šķīdumā, pie katoda atdalās tīrs Cu; piemaisījumi paliek šķīdumā vai izkrīt kā duļķes pie anoda. Gadā iegūst ap 1.100.000 tonnu vaŗa.

Īpaŗības. Tīrs vaŗš ir sarkanā krāsā. Tas ir samērā ciets, tomēr kaļams, stiepjams un velmējams. Pēc sudraba tas ir labākais siltuma un elektrības vadītājs. Sausā gaisā tas ir pastāvīgs, bet mitrā gaisā pārklājas ar kārtiņu pelēkzaļa baziska karbonāta, kas to pasargā no tālākas oksidēŗanas. Vaŗš šķīst karstā atšķ. HNO_3 skābē un karstā konc. H_2SO_4 skābē, reducējot pēdējo par SO_2 . Gaisam klātesot, tas šķīst arī ammoniā hidroksīdā un veido intensīvi zīlu vaŗa tetramminhidroksīdu (274).

Vaŗš veido 2 savienojumu rīndas: vienvērtīgā vaŗa jeb kuprosavienojumus un divvērtīgā vaŗa jeb kuprisavienojumus.

Vienvērtīgā vaŗa savienojumi.

273. §. Vaŗa (I)-oksīds, kuprooksīds, Cu_2O , ir sarkanā krāsā. Tas rodas, ja metālu karsē skābekļam klātesot pāri 800°. Arī vaŗa (II)-oksīds, CuO, ja to karsē pāri 800°, atskalda skābekli un pārvēŗas par Cu_2O . To var iegūt arī, ja Fehling'a šķīdumu (148) karstumā reducē ar gliķozi vai hidrazīnu. Cu_2O grūti šķīst HCl skābē un tad veido kuprosāli.

Vienvērtīgā vaŗa sālis ir baltas, izņemot kuprosulfīdu, Cu_2S , kas ir melns. Kuprosulfīdu iegūst no kuprisulfīda, to reducējot ar ūdeņradi pie 400—500°. Ar daŗiem anioniem vaŗš veido tikai kuprosālis; tādas ir kuprojodīds, CuJ, kuprocianīds, CuCN; arī kuprorodanīds, CuSCN, ir daudz pastāvīgāks nekā kuprirodanīds. Vienvērtīgās vaŗa sālis iegūst ar reducēŗanu no divvērtīgām, piem., no CuCl_2 ar SnCl_2 var dabūt baltu kuprochlorīdu, CuCl.

Divvērtīgā vara savienojumi.

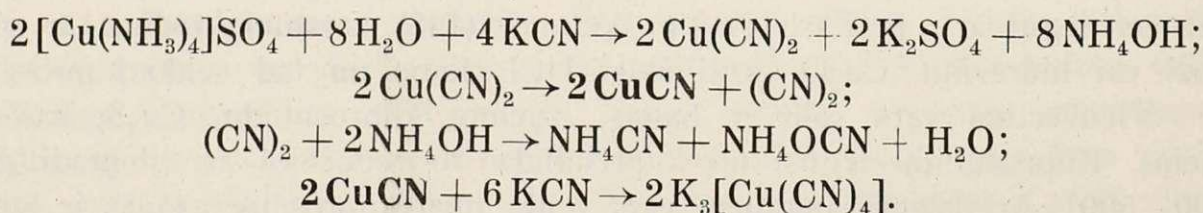
274. §. Vara (II)-oksids, kuprioksids, CuO, ir melnā krāsā. Tas rodas, ja Cu metālu gaisā karsē ne augstāk par 800°. Tas diezgan viegli atdod savu skābekli gāzveidīgiem reducētājiem, tādēļ organiskā elementāanalīzē to lieto par oksidētāju.

Vara (II)-hidroksids, kuprihidroksids, Cu(OH)₂, rodas kā gaišzilas nogulsnes, ja kādu kuprisāli ūdens šķīdumā sadala ar sārmu. Mazliet paaugstinātā temperatūrā tas atdala ūdeni un pārvēršas par oksīdu, CuO. Mazā mērā kuprihidroksids ir amfoters, jo to var izšķīdināt ļoti koncentrētā sārmā.

Divvērtīgā vara sālis ir zilās, ja tās satur kristallūdeni, un baltas, ja kristallūdens ir aizdzīts ar izkarsēšanu. Kuprisulfāts, **CuSO₄ · 5 H₂O,** kristalizējas lielos triklinos kristallos; to sauc arī par vara vitriolu. Citas laboratorijā bieži lietotas sālis ir nitrāts, **Cu(NO₃)₂ · 6 H₂O,** un hlorīds, **CuCl₂ · 6 H₂O.** Visas tās viegli šķīst ūdenī. Normālais karbonāts nav pazīstams, bet gan daži baziski karbonāti (malachīts). Kuprisulfīds, **CuS,** ir melns; tas rodas, ja Cu²⁺ ionu nogulsnē ar H₂S.

Kompleksas sālis varš veido ar amonjaku un CN' ionu. Ammonija hidroksidā šķīst visas sālis, arī hidroksids; nešķīst tikai sulfīds. Divvērtīgais kupriions, Cu²⁺, koordinē ap sevi 4 (arī 6) NH₃ molekulas un veido kompleksu kupritetramminionu, [Cu(NH₃)₄]²⁺; tas ir rudzu puķu krāsā, un tā krāsošanas spēja ir tik liela, ka ar šo reakciju var atrast ļoti niecīgus vara daudzumus. Vara tetramminhidroksids, [Cu(NH₃)₄](OH)₂, ir t. s. Šveicera reaģents, kurā šķīst celuloza, piem. filtrpapīrs.

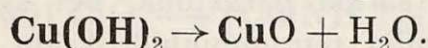
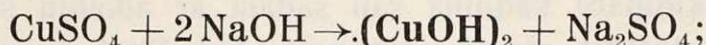
Ar ciangrupu kompleksu veido tikai vienvērtīgais kuproions, Cu⁺. Ja pieliek kalija cianīdu, KCN, kādai divvērtīgā vara sālij, tad atskaldās dicianis, (CN)₂, un varš reducējas par vienvērtīgu, pie kam zilā krāsa pazūd. Krāsas maiņa ir sevišķi liela, ja KCN pielej zilajam vara tetramminšķīdumam; tad neatdalās arī indīgā dicianā, (CN)₂, gāze; tā reaģē ar NH₄OH (150).



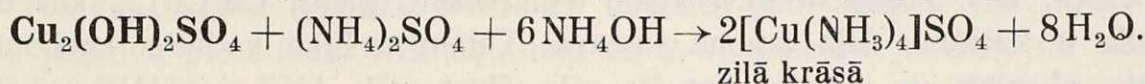
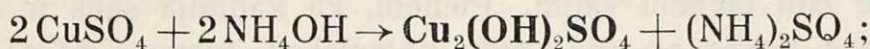
(Baziskā vidē šo kompleksu H₂S nesadala; atšķirība no Cd.)

275. §. Reakcijas. Kvalitatīvā analīzē ir darīšana gandrīz vienīgi ar divvērtīgā vara savienojumiem.

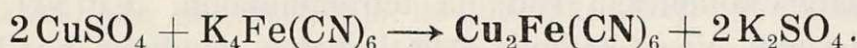
1. Alkaliju sārmī nogulsnē zilu hidroksidu, kas karstumā zaudē ūdeni un pārvēršas par melnu oksidu.



2. NH_4OH , ja to pieliek pa pilienam, nogulsnē gaišzaļu bazisku sāli, kas reaģenta pārākumā izšķīst kā kompleksa vara tetramminsāls ar rudzu puķu zilu krāsu.



3*. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ skābā vidē nogulsnē sarkanbrūnu vara ferrocianidu.



4. Sērūdeņradis nogulsnē melnu CuS , kas šķīst karstā atšķaidītā HNO_3 skābē.

5. Na_2CO_3 nogulsnē gaišzaļu bazisku karbonātu, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, kas karstumā sadalās par CuO , H_2O un CO_2 .

6. Mikroreakcija tripelnitrita $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ veidā. Reakcijas aprakstu sk. 265. Tveramais daudzums 0,03 γ Cu.

Kadmijs (Cadmium). Cd = 112,41.

Kārtības skaitlis 48. Vērtība II. Īp. sv. 8,6; k. p. 321°.

276. §. Dabā kadmijs ir sastopams kā cinka pavadonis cinka sulfidā. Paša kadmija minerāli ir reti un mazā daudzumā; tāds ir grenokīts, CdS , ko atrod Grenlandē un Skotijā.

Iegūšana. Kadmiju iegūst kopā ar cinku. Tā kā kadmijs vieglāks un pārtvaicējas zemākā temperatūrā nekā cinks, tad tas pirmais atdalās no cinka rūdas. Šo pirmo frakciju, ko iegūst putekļu veidā, samaisa ar oglekli un pārtvaicē vēlreiz pie 800°: pārtvaicējas tikai kadmijs.

Īpašības. Kadmijs ir balts metāls, cietāks par cinku, bet nav tik trausls; tas ir kaļams un stiepjams. Bet jau pie 80° tas kļūst trausls. Istabas temperatūrā tas ir diezgan izturīgs pret gaisu un mitrumu. Karstumā tas sadeg gaisa skābeklī par oksidu, CdO . Kadmijs šķīst visās stiprās skābēs.

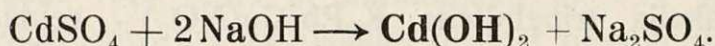
Savienojumos Cd ir divvērtīgs. Ir gan pazīstams arī oksiduls, Cd_2O , zaļā krāsā, bet nav sāļu, kas no tā būtu atvasinātas. **Kadmija (II)-oksids**, kadmija oksids, CdO , ir dzeltenbrūns pulveris (nokrāsa ir atkarīga no iegūšanas veida). To dabū, ja sadedzina Cd metālu vai izkarsē kadmija sālis ar

gaistošiem anioniem. CdO šķīst visās stiprās un vidējās skābēs, bet nesaņemojas ar ūdeni. **Kadmija hidroksids, Cd(OH)₂**, ir baltā krāsā. Tas rodas, ja ūdenī izšķīdinātu kadmija sāli sadala ar alkaliju sārmi. Cd(OH)₂ nav amfoters un nešķīst sārma pārākumā, bet šķīst amonija hidroksidā un veido kompleksu kadmija tetramminhidroksidu, [Cd(NH₃)₄](OH)₂.

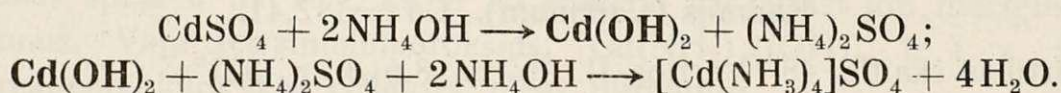
Sālis. Ūdenī šķīst sulfāts, CdSO₄ · 8/3H₂O, nitrāts, Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, chlorīds, CdCl₂ · 2H₂O. Šis sālis, izņemot nitrātu, ūdens šķīdumā ir mazāk disociētas nekā tām vajadzētu būt pēc vispārējās likumības (41), kas novērojama pie citu metālu sālīm. Pieņem, ka kadmija sālis ir autokompleksas, t. i. pašas ar sevi veido kompleksu, piem. Cd[CdJ₄], kur daļa metāla ir kationa, daļa aniona sastāvā. Ūdenī nešķīst kadmija karbonāts, fosfāts, oksalāts un sulfīds; bet šis sālis šķīst atšķ. HCl un HNO₃ skābēs un arī amonija hidroksidā, izņemot tikai CdS, kas nešķīst. Šķīdums amonjakā satur kompleksu kadmija tetramminionu, [Cd(NH₃)₄]²⁺; skābā vidē tas atkal izirst. Visas kadmija sālis ir baltas, šķīdumā bez krāsas; tikai sulfīds, CdS, ir dzeltens.

277. §. Reakcijas.

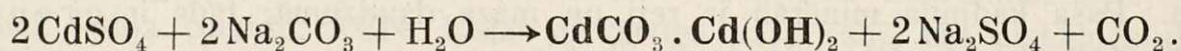
1. Alkaliju sārmi nogulsnē baltu hidroksidu.



2. NH₄OH arī nogulsnē hidroksidu, bet tas izšķīst reaģenta pārākuma kā kompleksu kadmija tetramminsavienojums.



Na₂CO₃ nogulsnē baltu bazisku karbonātu.

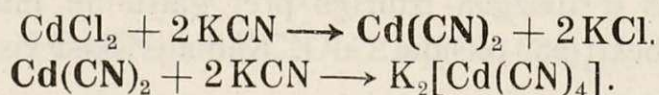


4*. H₂S nogulsnē dzeltenu vai iesarkanu sulfīdu.

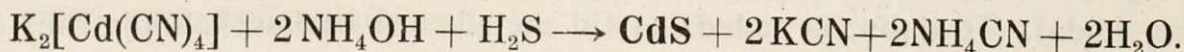


CdS šķīst stiprās skābēs, atdalot H₂S; tādēļ no stipri skābiem šķīdumiem tas neizkrīt. Šķīst karstā atšķ. HNO₃ skābē tāpat kā citi sulfīdi.

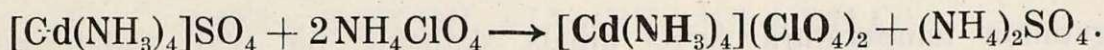
5*. KCN nogulsnē baltu cianīdu, kas izšķīst reaģenta pārākumā un veido kompleksu kalija kadmija tetracianīdu.



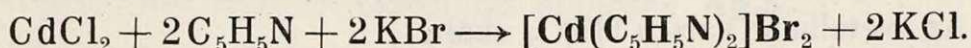
Ammonjakālā šķīdumā H₂S šo kompleksu sadala un nogulsnē dzeltenu CdS (atšķirība no Cu).



6*. **Ammonija perchlorāts** (vai $\text{HClO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$) no ammonjakāla šķīduma nogulsnē visu kadmiju kā kompleksu kadmija tetramminperchlorātu.



7*. **Piridīns**, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{KBr}$ dod ar Cd^{2+} ionu baltu kompleksu kadmija dipiridīnbromīdu.



No vāji skābas (gandrīz neitrālas) analīzes ņem apm. 1 cm^3 , ielaiž tani 2—3 pilienus piesātināta KBr šķīduma un 2—3 pilienus piridīna un labi sakalo, bet nesilda. Ja analīzē Cd nav mazāk par $0,1 \text{ mg/cm}^3$, tad rodas baltas kristalliskas nogulsnes, kas viegli šķīst atšķaidītās skābēs un ammonjakā. Tā ir arī laba mikroreakcija uz Cd (sk. 261). Tveramais daudzums 1 γ , robežkoncentrācija 1 : 10000. Līdzīgos apstākļos reaģē arī Zn .

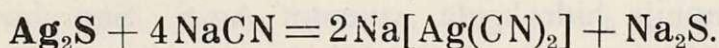
Reakcija ir jūtīgāka, ja bromīda vietā ņem rodanīdu; bet tad, arī Cu^{2+} ions rada līdzīga sastāva nogulsnes zaļā krāsā.

Sudrabs (Argentum). $\text{Ag} = 107,88$.

Kārtības skaitlis 47. Vērtība I. Īp. sv. 10,49; k. p. 961°.

278. §. **Dabā** sudrabu atrod kā tīrradni un savienojumā ar sēru kā minerālus argentītu jeb sudraba spīdi, Ag_2S , (dažreiz kopā ar PbS), pirargiritu, Ag_3SbS_3 , un raga sudrabu, AgCl . Kā piemaisījums sudraba savienojumi ir arī vara, svina un cinka rūdās.

No rūdām, kas satur Ag_2S , sudrabu var izvilkt ar NaCN , kurā Ag_2S šķīst.

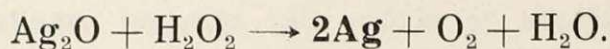


No šķīduma to atdala ar elektrolīzi. Gadā iegūst ap 8000 tonnu sudraba.

Īpašības. Sudrabs ir balts metāls ar vislielāko siltuma un elektrības vadišanas spēju. To viegli var kalt, stiept un velmēt. Gaisā tas neoksidējas arī karstumā un tādēļ to pieskaita pie cēlmetalliem; bet sudrabs viegli savienojas ar sēru un no virspuses kļūst melns. Sakausēts Ag uzsūc līdz 20 tilpumiem skābekļa un atdziestot to atkal atdala, bet neuzsūc ūdeņradi un slāpekli. Šķīst karstā atšķ. HNO_3 skābē un karstā 80%-gā H_2SO_4 skābē. Visos savienojumos sudrabs ir vienvērtīgs.

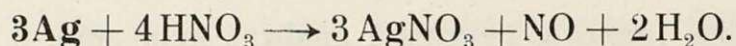
Sudraba oksīds, Ag_2O , ir melns pulveris; tas rodas, ja pie ūdenī izšķīdinātas sudraba sāls pielej alkaliju sārmu: hidroksīds, kam te vajadzētu rasties, tūlīt sadalās. Ag_2O mazā mērā šķīst ūdenī (1 : 2000) un piešķir

šķīdumam bazisku raksturu. Šķīdumā Ag₂O ir spēcīgs oksidētājs: oksidē H₂O₂ par O₂.



Paaugstinātā temperatūrā Ag₂O atdala skābekli; pie 200° sadalīšanās ir pilnīga.

Sālis. Visparastākā sudraba sāls ir nitrāts, AgNO₃. To sauc arī par „elles akmeni”, jo tas saēd (oksidē, sadedzina) dzīvnieku audus. To iegūst, oksidējot Ag metālu ar karstu HNO₃ skābi.



Sudraba nitrāta kristalli gaisā ir pastāvīgi, bet sadalās gaismā, un tādēļ sudraba nitrātu uzglabā sarkana stikla bundžās un tumšā vietā. No nitrāta pagatavo visas sudraba sālis. Analītiskā praksē dažreiz ir vajadzīgs sudraba acetāts; to iegūst šādā ceļā: no nitrāta ar Na₂CO₃ dabū karbonātu, Ag₂CO₃ (bez sildišanas!); to izmazgā un izšķīdina siltā atšķ. etiķskābē.

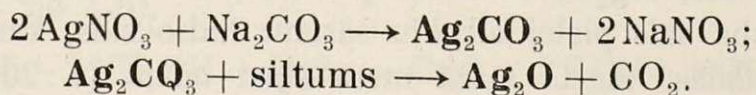
Lielākā daļa sudraba sāļu nešķīst ūdenī. Ūdenī šķīst nitrāts (216 daļas AgNO₃ 100 daļās H₂O), fluorīds (172 : 100), acetāts (1 : 100) un sulfāts (0,8 : 100). Ļoti daudz sudraba sāļu nešķīst arī atšķaidītās minerāl-skābēs: tās, kas satur IV grupas anionus. Šo sāļu šķīdību ūdenī sk. 74.

Kompleksie savienojumi. Sudraba joniem, Ag⁺, piemīt ļoti lielas spējas veidot kompleksus ar cianionu, CN⁻, tiosulfātionu, S₂O₃²⁻, un ammonjaku, NH₃. Visi šie kompleksi viegli šķīst ūdenī. Visvieglāk rodas un vispastāvīgākais ir sudraba diciankomplekss, [Ag(CN)₂]⁻, kur Ag ir aniona sastāvā. Tādēļ visas sudraba sālis, arī Ag₂S, šķīst kalija cianidā (reakciju ar Ag₂S sk. augstāk). Ammonjaka komplekss, [Ag(NH₃)₂]⁺, kur Ag ir kationa sastāvā, sadalās jau vāji skābā vidē. Ammonija hidroksidā šķīst visas sudraba sālis, izņemot tikai jodīdu, AgJ, un sulfīdu, Ag₂S; grūti šķīst ferrocianīds, Ag₄[Fe(CN)₆], un rodanīds, AgSCN. Natrija tiosulfātā šķīst arī tās sālis, kas nešķīst ammonija hidroksidā, izņemot Ag₂S. Sudraba tiosulfāta komplekss ir [Ag(S₂O₃)]⁻ un (Ag(S₂O₃)₂)²⁻, kur Ag ir aniona sastāvā. Skābā vidē šie kompleksi sadalās ātri, neitrālā un baziskā pamazām un atdala sulfīdu, Ag₂S.

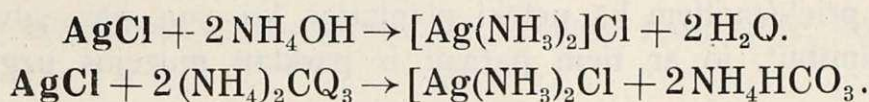
279. §. Reakcijas.

1. **Alkaliju sārmi** nogulsnē pelēku sudraba oksīdu, Ag₂O; hidroksīds nav pastāvīgs. Nelielā daudzumā (1 : 2000) tas šķīst ūdenī ar bazisku reakciju.

2. **Na₂CO₃** nogulsnē baltu karbonātu, Ag₂CO₃, kas karstā ūdenī sadalās.

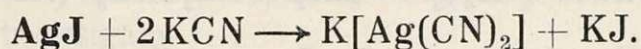


3*. **HCl un chlorīdi** nogulsnē baltu biezpienveidīgu sudraba chlorīdu, kas nešķīst atšķaidītā HNO_3 skābē, bet viegli izšķīst ammonija hidroksidā un ammonija karbonātā kā komplekss sudraba diamminchlorīds;



Šis komplekss viegli sadalās, ja šķīdumu paskābina; tad atkal nogulsnējas AgCl . Arī H_2S to sadala un nogulsnē Ag_2S .

4*. **KJ** nogulsnē dzeltenu sudraba jodīdu, kas nešķīst ammonija hidroksidā, grūti šķīst tiosulfātā, bet viegli kalija cianidā kā komplekss kalija sudraba dicianīds.



Stipras skābes šo kompleksu sadala un nogulsnē sudraba cianīdu.

5. **Mikroreakcija ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.** Analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa sajauc ar pilienu $2n\text{HNO}_3$, iebīda tanī mazu kristalliņu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ un novēro mikroskopā. Ag_2CrO_4 kristalizējas tumšsarkanu četrstūru veidā. Mazi kristalliņi, no kuriem tiek reflektēta visa gaisma no apakšas, izskatās melni. Dažreiz kristalli izaug lieli un gaī, grupējoties ap vienu centru, dažreiz tie ir atsevišķu izstieptu rombu veidā. Reakciju traucē daudz Hg^{++} . Tveramais daudzums $0,2 \gamma \text{ Ag}$.

Alva (Stannum). $\text{Sn} = 118,70$.

Kārtības skaitlis 50. Vērtība II un IV. Īp. sv. baltai alvai 7,3, pelēkai 5,8; k. p. 232° .

280. §. **Dabā** alva sastopama savienojumā ar skābekli kā minerāls kasiterīts jeb alvas akmens, SnO_2 , ko atrod Bankas salā pie Malakas pussalas Azijā; savienojumā ar sēru alva ir vaļa-alvas pirītā, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ un $(\text{Fe}, \text{Sn})\text{S}_2$.

Iegūšana. Sulfīdu rūdas oksidē ar apdedzināšanu. Alvas oksīdu reducē ar oglekli un iegūto alvu rafinē ar pārkausēšanu vai elektrolītiski. Gadā iegūst ap 180.000 tonnu alvas.

Īpašības. Istabas temperatūrā alva ir balts kā sudrabs metāls ar iezilganu spīdumu, gaisā pastāvīgs. Alva ir mīkstāka nekā cinks, bet cietāka nekā svins; to viegli var kalt. Pie 100° alvu var izvilkt par stiepi un izvelmēt plānās lapiņās, bet pie 200° tā top trausla un tad to var saberzt par pulveri. Alvai ir divas allotropiskas modifikācijas: baltā un pelēkā alva. Parastā baltā alva ir pastāvīga virs $+18^\circ$, bet zemākās temperatūrās pastāvīga ir pelēkā alva. Pārvēršanās ātrums 18° tuvumā ir ļoti mazs, tādēļ arī baltā alva var būt zem 18° un pelēkā virs 18° . Pelēkā alva uz

plāksnēs; viegli šķīst ūdeni; bet šķīdums pēc kāda laika kļūst duļķains: divvērtīgā sāls ar gaisa skābekli oksidējas par četrvērtīgu un hidrolizējas. Labāk to var uzglabāt, ja šķīdumam pielej HCl skābi.

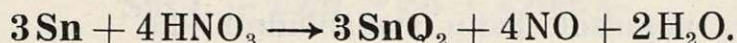
Skābos šķīdumos stannochlorids ir spēcīgs reducētājs; to plaši lieto laboratorijā.

Alvas (II)-sulfids, stannosulfids, SnS, rodas, ja skābā divvērtīgās alvas šķīdumā ievada H₂S. Tas ir tumšbrūnā krāsā; šķīst karstā atšķ. HCl skābē. SnS ir bazisks sulfids, tādēļ tas nešķīst ammonija sulfidā un neveido sulfosāli, bet šķīst ammonija polisulfidā.

Citas divvērtīgās alvas sāļi: sulfāts, SnSO₄, bromids, SnBr₂, un jodids, SnJ₂, arī viegli šķīst ūdenī. Oksidētāji Cl₂, Br₂ u. c. oksidē divvērtīgas alvas sāļi par četrvērtīgām.

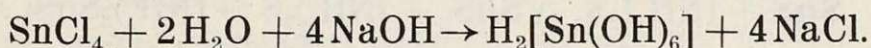
Četrvērtīgās alvas savienojumi.

282. §. Alvas (IV)-oksids, alvas dioksids, SnO₂. Tas rodas, ja Sn metālu oksidē, karsējot gaisā, vai arī ar konc. HNO₃ skābi.



SnO₂ ir baltā krāsā; nešķīst atšķ. skābēs un atšķ. sārmos; lēni šķīst konc. HCl skābē un veido heksachloralvskābi, H₂[SnCl₆]; šķīst arī konc. sārmos un veido stannātus.

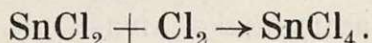
Alvskābe, H₂[Sn(OH)₆] jeb SnO₂·4H₂O rodas kā baltas nogulsnes, ja četrvērtīgās alvas sāli sadala ar sārmu.



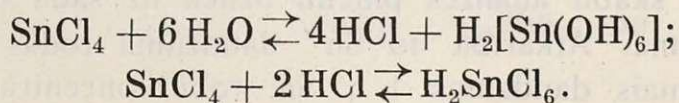
Svaigi iegūta alvskābe viegli šķīst HCl skābē un sārmos; bet ar laiku, sevišķi, ja to pasilda, tā zaudē ūdeni un pārvēršas par metaalvskābi, H₂SnO₃, un alvas dioksīdu, SnO₂, kas nešķīst atšķ. HCl skābē un atšķ. sārmos. Alvskābe un metaalvskābe bieži pāriet kolloidā stāvoklī.

Na-stannāts. Ja alvskābi izšķīdina NaOH sārma, rodas sāls Na₂Sn(OH)₆ jeb Ha₂SnO₃·3H₂O. No ūdens šķīduma to var iegūt caurspīdīgu kristālu veidā.

Alvas (IV)-chlorids, tetrachlorids, SnCl₄. Ūdens šķīdumā to var iegūt, ja oksidē dichlorīdu, SnCl₂, ar chloru.



Šķīdumā šī viela nav pastāvīga: tā hidrolizējas: rodas alvskābe un heksachloralvskābe.



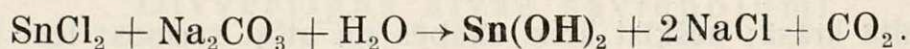
No ūdens šķīduma kristalizējas ne skābe, bet sāls $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ar karššanu no šīs sāls nevar aizdzīt ūdeni: karstumā atdalās HCl, pāri paliek SnO_2 .

SnCl_4 bez ūdens var iegūt tiešā sintezē no Sn metalla un gāzveidīga chlora. Iegūtais tetrachlorīds ir šķidrums (v. p. 114°), un tam nav sāls rakstura. Tas kāri pievieno ūdeni, garaiņi gaisā rada miglu. Pievienojot ūdeni, SnCl_4 dabū sāls resp. skābes raksturu. Ja SnCl_4 izšķīdina konc. HCl skābē, rodas heksachloralvskābe, H_2SnCl_6 . Šīs skābes sāli, ammonija heksachlorstannātu, $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, ražo lielā daudzumā un lieto krāsošanas technikā par kodni.

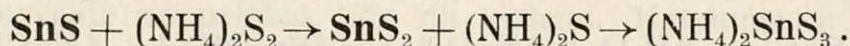
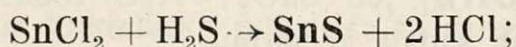
Alvas (IV)-sulfīds, alvas disulfīds, SnS_2 , rodas, ja skābā četrvērtīgās alvas šķīdumā ievada H_2S . Tas ir tumšdzeltenā krāsā; šķīst karstā atšķ. HCl skābē, atdalot H_2S , un veido SnCl_4 . Kristalizētā veidā to lieto par krāsvielu zelta imitācijai. **SnS_2 ir skābs sulfīds**; tas šķīst ammonija sulfidā un veido ammonija sulfostannātu ar anionu SnS_3^{2-} (293).

283. §. Stannoiona, Sn^{II} , reakcijas.

1. Na_2CO_3 nogulsnē baltu stannohidroksīdu.

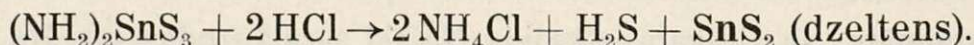


2. H_2S mēreni skābā šķīdumā nogulsnē tumšbrūnu stannosulfīdu, kas grūti šķīst ammonija polisulfidā, iepriekš oksidējoties par četrvērtīgu.



Lai šķīšanu veicinātu, nogulsnes ilgi jāskalo ar siltu, bet ne verdošu polisulfīdu. Svaigi pagatavotā polisulfidā SnS šķīst ātrāk.

Atšķ. skābes sadala sulfostannātu: izkrit dzeltens (četrvērtīgs) disulfīds.



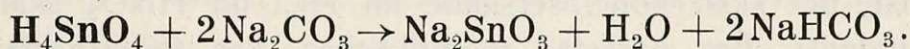
3*. SnCl_2 un Na_2SnO_2 ir spēcīgi reducētāji. Sk. Hg un Bi reakcijas.

4. **Mikroreakcija ar HgCl_2 un anilīnu.** Sn^{II} ions skābā vidē reducē HgCl_2 par baltu HgCl , bet baziskā par brīvu metālu Hg, kas smalkā sadalījumā ir melnā krāsā. Brīvās skābes saistišanai jālieto ļoti vāja bāze — anilīns, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, kas ir ammonjaka atvase un daudz vājāka par NH_3 . Ja lieto NH_3 , tad arī Sb^{III} ions, kas varētu būt kopā ar Sn^{II} , reducē Hg^{II} par Hg.

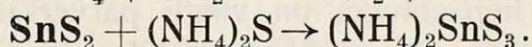
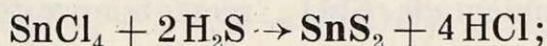
Reakciju izdara uz filtrpapīra, kas samērcēts piesātinātā HgCl_2 šķīdumā un izžāvēts. Vāji skābu analīzes pilienu uzliek uz šāda filtrpapīra un tam virsū pilienu anilīna. Atkarībā no Sn^{II} daudzuma rodas brūns vai melns plankums. Tveķamais daudzums 1 γ Sn, robežkoncentrācija 1 : 80000.

Stanniiona, Sn^{IV}, reakcijas.

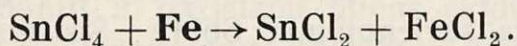
1. Na_2CO_3 nogulsnē baltu stannihidroksidu, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, kas karstumā atskalda ūdeni un pārvēršas par metaalvskābi, H_2SnO_3 . Nelielā daudzumā stannihidroksids izšķīst un kā Na-stannāts pāriet anionu novārījumā.



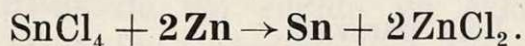
2. H_2S no mēreni skābiem šķīdumiem nogulsnē dzeltenu alvas disulfīdu, kas diezgan viegli šķīst amonija sulfidā.



3. **Dzelzs pulveris**, ja nav klāt daudz liekas HCl skābes, reducē četrvērtīgo alvu par divvērtīgu.



4. **Metallisks cinks** (grauds) reducē tiklab četrvērtīgo kā divvērtīgo alvu par brīvu Sn metālu.



5*. **Mikroreakcija ar rubidija chlorīdu.** Stipri skābos HCl šķīdumos Sn^{IV} ions ir kompleksas $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ skābes veidā. Kalija grupas kationi: NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ un Tl^+ rada ar $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ labi veidotus oktaedrus. Vislabāk kristalizējas $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$.

Skābu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa sajauc ar pilienu konc. HCl skābes un maisījumu ved sakarā ar RbCl kristalliņu. Sn^{IV} iona klātbūtē pamazām rodas caurspīdīgi oktaedri, ko labi var novērot mikroskopā. Sb netraucē. Tveramais daudzums 0,1 γ Sn.

6.* **Liesmas reakcija.** Sausu vai šķidru analīzi samaisa ar konc. HCl, iemet tanī gabaliņu Zn metāla un maisa ar stobriņu, kas pildīts ar aukstu ūdeni. Šo stobriņu ar slapjo galu ievada tumšā degļa liesmā: liesmas un šķidrums saskaršanās vietā rodas īslaicīgs cianzils krāsojums, ja klāt ir Sn kopā ar chlorionu. Te laikam rodas SnH_4 , kas ir nestabils un, temperatūrai ceļoties, atkal sadalās, pie kam rodas cianzils uzliesmojums. Reakcija ir ļoti jūtīga.

Antimons (Stibium). Sb = 121,76.

Kārtības skaitlis 51. Vērtība —III, +III un +V. Īp. sv. 6,7; k. p. 630°.

284. §. **Dabā** antimons ir sastopams galvenā kārtā savienojumā ar sēru kā minerāls antimona spīdē, Sb_2S_3 . Citi mazāk svarīgi minerāli ir sarkanā sudraba rūda, Ag_3SbS_3 , un antimona oksīds, Sb_2O_3 .

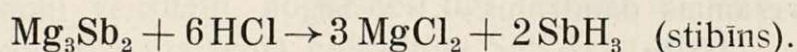
Iegūst metālu, reducējot trioksīdu Sb_2O_3 , ar oglekli.

Īpašības. Sb ir balts kā sudrabs metāls ar iezilganu spīdumu. Vada elektrību. Istabas temperatūrā tas ir tik trausls, ka piestiņā to var sabert par pulveri. Gaisā karsēts, tas sadeg pie $700\text{--}800^\circ$ par oksīdu. Sālskābē nešķīst, bet šķīst konc. sērskābē un HCl un HNO_3 skābju maisījumā (karaļūdenī). Bez parastās modifikācijas, kas ir vispastāvīgākā, ir pazīstamas vēl vairākas citas antimona allotropiskas modifikācijas, to starpā arī viena dzeltena nemetalliska, kas atgādina dzelteno arsenu. To iegūst, ja antimonūdeņradi, SbH_3 , zemā temperatūrā oksidē ar ozonu. Šī modifikācija ir ļoti nepastāvīga un viegli pārvēršas par metālisko antimonu.

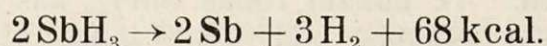
Elementu periodiskajā sistēmā Sb stāv 3 vietas pirms cēlgāzes ksenona, tādēļ antimonam piemīt īpašība uzlādēties negatīvi un veidot diezgan pastāvīgu ūdeņraža savienojumu, SbH_3 . Šīs īpašības, kā arī tā nemetalliskās modifikācijas dēļ, antimonu sauc par pusmetālu. Ar to ir pasacīts, ka Sb ir pārejas elements no metāliem uz nemetāliem un ka tam piemīt reizē metālu un nemetālu īpašības. Metāliskās īpašības pie antimona tomēr ir lielā pārsvarā.

Negatīvi trīsvērtīgā (—III) antimona savienojumi.

285. §. Antimonūdeņradis (stibīns), SbH_3 , rodas, ja uz Sb savienojumiem iedarbojas ar ūdeņradi in statu nascendi. Lielā daudzumā to var iegūt, ja ar HCl skābi sadala antimona un magnēzija sakausējumu, magnēzija antimonīdu, Mg_3Sb_2 , kur Sb ir negatīvi trīsvērtīgs.



SbH_3 ir gāze; k. p. -90° , v. p. -17° . Ūdenī šķīst mazā daudzumā, bet labi šķīst sērogleklī. Saskaņoties ar Sb metālu, viegli sadalās, pat ar eksploziju; tas ir endotermisks savienojums.



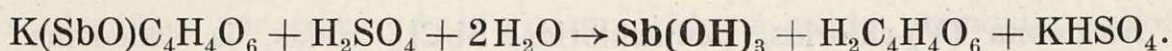
Vēl vieglāk tas sadalās karstumā: rodas Sb metāls kā spogulis uz stikla, tādēļ visi Sb savienojumi dod Marsh'a reakciju (290). SbH_3 iedarbojas arī uz AgNO_3 un dod Gutzeit'a reakciju (288). SbH_3 ir ļoti indīgs.

Trīsvērtīgā (+III) antimona savienojumi.

286. §. Trīsvērtīgā Sb savienojumos visspilgtāk izpaužas šā elementa metāliskais raksturs; te veidojas kations Sb^{+++} .

Antimona (III)-oksids, trioksids, Sb_2O_3 , rodas, ja Sb metallu sadzina gaisa skābeklī, vai arī, ja atņem ūdeni hidroksidam, $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Tas ir balts kristallisks pulveris, karstumā dzeltens. Pie 700° tas sakūst un vēl augstākā temperatūrā izgaro. Tvaika blīvums atbilst formulai Sb_4O_6 . Tas nešķīst HNO_3 skābē, bet diezgan viegli izšķīst HCl un $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ skābēs un arī sārmos.

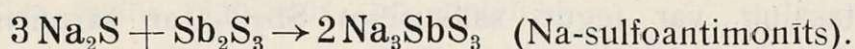
Antimona (III)-hidroksids, antimonpaskābe, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, rodas, ja kalija antimoniltartrātu pie 0° sadala ar atšķ. HCl vai H_2SO_4 skābi.



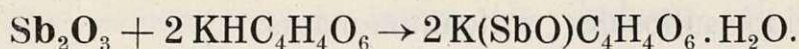
$\text{Sb}(\text{OH})_3$ ir amfoters: ar stiprām skābēm tas rada sālis, kurās katons ir Sb^{+++} vai antimonilions, SbO^+ (vienvārtīgo grupu SbO sauc par antimonilgrupu jeb antimonilionu); ar stiprām bazēm tas rada **antimonītus**, kur anions ir SbO_2^- . Antimonīti ir pazīstami ūdens šķīdumā. Cietā kristalliskā veidā ir iegūts nātrija metaantimonīts, $\text{NaSbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Antimona trichlorids, SbCl_3 , istabas temperatūrā ir pusšķidra, gandrīz caurspīdīga viela; k. p. 73° , v. p. 223° . To iegūst, ja konc. HCl skābē izšķīdina antimona (III)-oksīdu vai sulfīdu un šķīdumu destillē; tā to var iegūt ļoti tīru. Ūdenī SbCl_3 hidrolizējas par antimonilchlorīdu.

Antimona (III)-sulfīds, trisulfīds, Sb_2S_3 , nogulsnējas, ja skābā Sb^{+++} sāls šķīdumā ievada H_2S . Tas ir spilgtā oranžsarkanā krāsā; nokrāsa ir tik raksturīga, ka noder antimona pierādīšanas reakcijai. Dabā sastopamais trisulfīds ir tumšpelēkā krāsā; te antimona trisulfīdam ir cita, kristalliska struktūra. Arī laboratorijā var iegūt tumšpelēko kristallisko trisulfīdu, ja to nogulsnē ar H_2S karstumā no stipri skāba šķīduma. Sb_2S_3 pieder pie skābiem sulfīdiem (293): tas šķīst ammonija un alkaliju sulfīdos un sārmos un veido sulfoantimonītus.



Pie trisvārtīgā Sb savienojumiem jāmin **kalija antimoniltartrāts, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$** . Tas rodas, ja trioksīdu Sb_2O_3 izšķīdina karstā kalija hidrotartrātā (bitartrātā); kristalizējas rombiskās plāksnēs. Tā ir vienīgā antimonilsāls, kas šķīst ūdenī; tai ir kompleksa uzbūve.



Šķīdumam ūdenī ir vāji skāba reakcija no hidrolizes.

Piecvārtīgā antimona savienojumi.

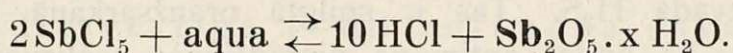
287. §. Antimona (V)-oksīds, pentoksīds, Sb_2O_5 , ir gaišdzeltens pulveris, ko iegūst, ja Sb metallu oksidē ar konc. HNO_3 skābi un šķīdumu iztvaicē sausu. Tas atšķīrās no As_2O_5 un P_2O_5 tai ziņā, ka neuzsūc ūdeni

no gaisa. Udenī tas šķīst ļoti maz, tomēr tādā daudzumā, ka krāso lakmusu sarkanā krāsā; tas ir skābs oksids. Karstumā pie 500° tas atskalda skābekli un pārvēršas par tetroksidu, Sb_2O_4 . Tetroksids ir balta viela, kas nekūst un neizgaist arī sarkanā kvēlē; tas ir pastāvīgākais antimona oksids karstumā un rodas arī tad, ja karsē trioksidu skābekļam klātesot. Pēc savas ķīmiskās dabas tetroksids ir trioksida un pentoksida savienojums: ja to izšķīdina sārmā, šķīdumā rodas antimonīts un antimonāts.

Antimona (V)-chlorīds, pentachlorīds, $SbCl_5$, rodas, ja sadedzina Sb metālu chlora atmosfērā, vai arī, ja piesātina sakausētu trichlorīdu, $SbCl_3$, ar Cl_2 gāzi. Tas ir šķīdums; k. p. $+4^\circ$, v. p. zem 68 mm spiediena $+102^\circ$. Paaugstinātā temperatūrā tas atšķēļ Cl_2 un pārvēršas par trichlorīdu.

Konc. HCl šķīdumā $SbCl_5$ veido kompleksu heksachlorantimonskābi, $H[SbCl_6]$; pati skābe brīvā veidā nav pazīstama; tās vietā no HCl šķīduma kristalizējas pentachlorīda tetrahidrāts $SbCl_5 \cdot 4H_2O$. Bet ir pazīstamas šāš skābes sāļi, piem., $K[SbCl_6] \cdot H_2O$.

Antimonskābe un antimonāti. Ja pentachlorīdam, $SbCl_5$, ūdenī liek hidrolizēties, tad izkrit balts pulveris ar nenoteiktu un nepastāvīgu ūdens saturu, ko parasti sauc par antimonskābi.

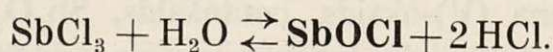


Šim pentoksīda hidrātam ir amfoters raksturs: tas šķīst HCl skābē un sārmos. Ar sārmim tas veido heksahidroksiantimonātus, $Me^I [Sb(OH)_6]$. Kalija sāļš labi šķīst ūdenī, natrija nē, tādēļ $K[Sb(OH)_6]$ lieto par reaģentu Na^+ nogulsnešanai. Agrāk šo sāli, kad vēl nebija noskaidrota tās struktūra, sauca par piroantimonātu. Citus antimonātus, kas atbilst orto-, piro- un metasālīm, var iegūt, sakausējot Sb_2O_5 ar sārmim attiecīgā daudzumā, bet pašas skābes ūdens šķīdumā nav pazīstamas.

Antimona (V)-sulfīds, pentasulfīds, Sb_2S_5 , rodas, ja skābu pentachlorīda, $SbCl_5$, šķīdumu piesātina ar H_2S gāzi. Tas ir tādā pašā raksturīgā oranžsarkanā krāsā kā trisulfīds. Pie 200° tas atskalda sēru un pārvēršas par trisulfīdu. Sb_2S_5 ir **skābs sulfīds**. Ar ammonija un alkaliju sulfīdiem tas veido sulfosāļi, sulfoantimonātus.

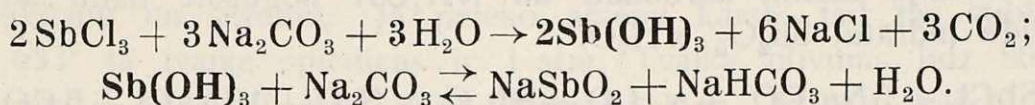
288. §. Trīsvērtīgā antimona reakcijas.

1.* **Hidrolīze.** Antimona sāļš, kas satur Sb^{III} ionu, hidrolizējas, ja to šķīdumus stipri atšķaida ar ūdeni: rodas baziska sāļš.

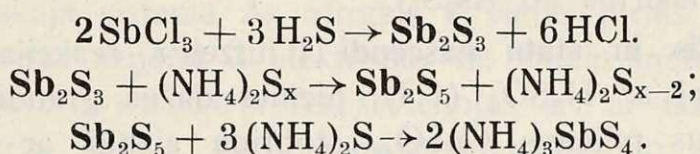


Baziskā sāļš, antimonilchlorīds atkal izšķīst, ja pielej HCl skābi.

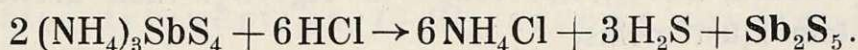
2. **Alkaliju sārmī un karbonāti** nogulsnē baltu hidroksidu, kas pa daļai šķīst reaģenta pārākumā kā metaantimonīts.



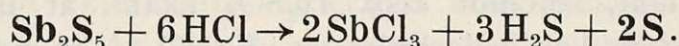
3. **Sērūdeņradis** mēreni skābos šķīdumos nogulsnē oranžsarkanu trisulfidu, kas šķīst ammonija sulfidā un veido sulfoantimonītu (sulfoantimonpaskābu ammoniju). Ja trisulfidu šķīdina ammonija polisulfidā, tad tas oksidējas par piecvērtīgu un šķīdumā veido ammonija sulfoantimonātu.



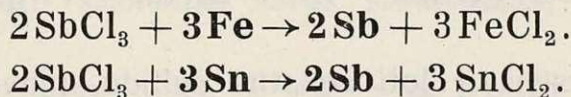
Atšķaidītas skābes sadala sulfosāļi; atbrīvotā sulfoskābe tūlīt sadalās par $\text{H}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_5$, kas nogulsnējas.



4. **Sb₂S₅** šķīst karstā puskoncentrētā (1:1) HCl skābē, pie kam Sb reducējas par trīsvērtīgu, bet daļa H₂S, kas pie tam atdalās, oksidējas par S.



5.* **Metalli Zn, Fe, Sn** reducē visus antimona savienojumus par brīvu Sb. Ja sakoncentrētā SbCl₃ šķīdumā, kur nav daudz brīvas HCl skābes, ieber Fe skaidiņas un pasilda, tad Fe izspiež Sb no šķīduma: rodas melnas nogulsnes. Ja uz alvas papīra (stanniola) uzliek pilienu SbCl₃, rodas melns plankums, Sb metalls.

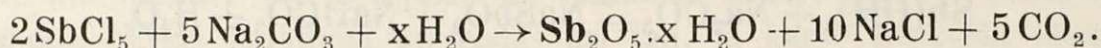


6. **Mikroreakcija ar CsCl un KJ.** Trīsvērtīgais Sb⁺⁺⁺ ions skābos šķīdumos veido divkāršas sāļi ar alkaliju halogenīdiem. Maz šķīst un labi kristalizējas savienojumi ar ceziju. Ja šķīdumā vēl ievada J' ionu, tad kristalli ir sarkanbrūnā krāsā un mikroskopā labi saskatāmi; reizē ar to piecvērtīgais Sb reducējas par trīsvērtīgo.

Vāji skābu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa ved sakarā no vienas puses ar KJ, no otras ar CsCl graudiņu. Sākumā rodas lieli bezkrāsas cezija-antimona chlorīda sešstūri, kas drīz vien, kad nāk sakarā ar J' ionu, sadrūp un pārveidojas par mazākiem sarkanbrūniem sešstūriem un zvaigznītēm. Bi⁺⁺⁺ dod līdzīgu reakciju; tas iepriekš atdalāms. Tveramais daudzums 0,1 γ Sb.

Piecvērtīgā antimona reakcijas.

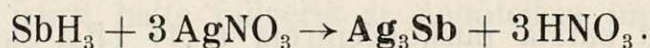
1. Alkaliu sārmī, karbonāti un NH_4OH nogulsnē baltu antimona pentoksida hidrātu, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.



Nogulsnes var izšķīdināt konc. HCl skābē un sārmos; bet tās nešķīst ammonija hidroksidā.

2. H_2S nogulsnē oranžsarkanu pentasulfīdu, kas izšķīst ammonija sulfidā un polisulfidā, arī sārmos un veido sulfosāli, bet nešķīst ammonija karbonātā (atšķirība no As_2S_5).

3.* **Ūdeņradis in statu nascendi** (Gutzeit'a reakcija). Stobriņā ievieto analīzi, aplej ar H_2SO_4 (1:4), piemēram dažus graudiņus Zn metāla un piepilina dažus pilienus CuSO_4 , stobriņu aizbāž ar vates kušķi un pārsedz ar filtrpapīru, kas saslapināts ar AgNO_3 . Maisījumu pasilda, lai labi atdalītos ūdeņradis. Visi bez izņēmuma Sb savienojumi šādos apstākļos rada stibīnu, SbH_3 , kas reaģē ar AgNO_3 : rada dzeltenu plankumu, kas pēc tam kļūst melns.



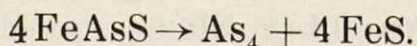
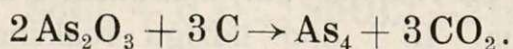
Ja analizē būtu klāt arsena savienojumi, tie dotu tādu pašu reakciju. Arī sēra savienojumi, izņemot atšķ. H_2SO_4 skābi, ar ūdeņradi in statu nascendi attīsta H_2S , kas iedarbojas ar AgNO_3 . Lai novērstu varbūtēju H_2S reakciju, vates kušķi, kas atrodas stobriņa augšgalā, ielaiž pilienus svina acetāta.

Arsens. As = 74,96.

Kārtības skaitlis 33. Vērtība —III, +III un +V. Īp. sv. 5,7; k. p. 818° zem 36 atm. sp.

289. §. **Dabā** arsens ir ļoti izplatīts sulfīdu minerālos, sevišķi piritā, kur tas pa daļai aizstāj sēru; tādu piritu sauc par mispikēlu, FeAsS . Citi arsena minerāli ir arsena sulfīdi: realgars, As_4S_{11} , un puripigments, As_2S_3 . Arī cinka un citu metālu dabiskos sulfīdos atrodas arsens. Ja no šādiem sulfīdiem ražo sērskābi, tad As iekļūst arī sērskābē kā arsen-skābe un tālāk HCl skābē kā AsCl_3 , ja ar šādu netīru sērskābi ražo HCl skābi.

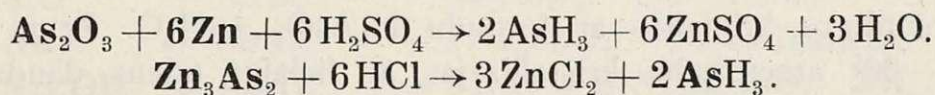
Iegūšana. Brīvu As var iegūt, ja trioksīdu, As_2O_3 , karsē kopā ar oglekli, neļaujot piekļūt gaisa skābeklim; vai arī, ja karsē mispikēlu vienu pašu. Abos gadījumos karstumā sublimējas brīvs arsens.



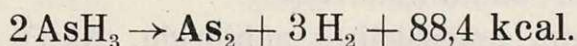
Īpašības. As var būt divās allotropiskās modifikācijās: metalliskā un nemetalliskā. Metalliskā modifikācija ir pelēkā krāsā, trausla, vāji vada elektrību un siltumu. Ja pelēko arsenu karsē, tad tas sublimējas un pie 633° tā tvaika spiediens ir 1 atm. Tvaika blīvums līdz 800° atbilst formulai As_4 , bet virs 1700° formulai As_2 . Ja As tvaiku pēkšņi atdzesē ar šķidru gaisu, tad dabū dzelteno arsenu. Tas neveda elektrību, šķīst sērogleklī un no šķīduma izkristalizējas ķīmiski nepārveidots. Tā ir arsena nemetalliskā modifikācija. Tumsā pamazām, bet gaismā ātri dzeltenais nemetalliskais As pārvēršas par pelēko metallisko As, kas ir tā parastā, pastāvīgā modifikācija. Arsenu pieskaita pie pusmetalliem. Elementu periodiskajā sistēmā As atrodas 3 vietas pirms cēlgāzes kriptonā, Kr; tādēļ tas var uzņemt 3 elektronus no citiem metalliem, uzlādēties negatīvi un veidot arsenidus. As savienojas arī ar ūdeņradi un veido gāzveidīgu arsinu, AsH_3 . As ir pārejas elements no metalliem uz nemetalliem.

Negatīvi trīsvērtīgā (—III) arsena savienojumi.

290. §. Arsenūdeņradis, arsins, AsH_3 , rodas, ja uz arsena savienojumiem iedarbojas ar ūdeņradi in statu nascendi. Lielākā daudzumā to var iegūt, ja ar atšķ. HCl skābi sadala cinka arsenīdu, Zn_3As_2 . Pēdējo pagatavo, sakausējot ekvivalentās attiecībās abus metallus Zn un As. Tāpat var pagatavot arī Mg un Na arsenīdus. Tos sadala jau ūdens.



AsH_3 ir gāze bez krāsas, ar ķiploku smaku; ļoti indīga. K. p. —114°, v. p. —55°; deg ar bāli zilganu liesmu. Tas ir endotermisks savienojums un tādēļ viegli saskaldās savās sastāvdaļās; virs 400° sadalīšanās notiek acumirkli.



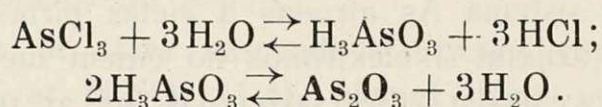
Atrīvoto As var nogulsnēt uz stikla vai porcelāna kā As spoguļi. Šo apstākli izmanto Marsh'a reakcijā vismazāko As zīmju (0,0001 mg As) pierādīšanai tiesas ķīmijā.

Positīvi trīsvērtīgā (+III) arsena savienojumi.

291. §. Arsena (III)-oksids, (arseniks), As_2O_3 , rodas kā balts pulveris, ja gaisa skābeklī sadedzina As metallu. As_2O_3 tvaika spiediens pie 800° atbilst formulai As_4O_6 , pie 1800° formulai As_2O_3 . Udenī tas šķīst mazā mērā: pie 0° 1,2%, pie 75° 6%. Šķīdums ir ļoti vāja skābe. Hidroksids H_3AsO_3 (arsenpaskābe) brīvā veidā nav pazīstams.

As_2O_3 ir amfoters: tas šķīst skābēs un veido kationu As^{3+} , ko sauc par arsenoionu, un šķīst arī sārmos un veido **arsenītus**. Sārmu metālu arsenīti viegli šķīst ūdenī; tos atvasina no metaarsenpaskābes, HAsO_2 , piem., nātrija metaarsenīts, NaAsO_2 . Sārmzemju un smago metālu arsenīti ūdenī šķīst maz. Sudraba arsenīts, Ag_3AsO_3 , ir pazīstams tikai kā ortoarsenīts. Tas ir gaišdzeltenā krāsā.

Arsena (III)-chlorids, trichlorids, AsCl_3 , ir šķīdums bez krāsas; gaisā kūp, k. p. -16° , v. p. 130° . To dabū, ja As metālu sadedzina Cl_2 atmosfērā, vai arī, ja As_2O_3 $180-200^\circ$ temperatūrā apstrādā ar HCl gāzi. Konc. HCl skābē tas šķīst bez sadalīšanās, bet ūdenī hidrolizējas.



Arī citi halogeni veido ar arsenu līdzīgus savienojumus.

Arsena (III)-sulfids, trisulfids, As_2S_3 , ir gaišdzeltenā krāsā. Tas rodas, ja konc. HCl skābes šķīdumā sadala AsCl_3 ar H_2S gāzi. Dabā tas ir sastopams kā minerāls auripigments. Tas nešķīst konc. HCl skābē, bet šķīst alkaliju un ammonija sulfidā un veido sulfoarsenītu.

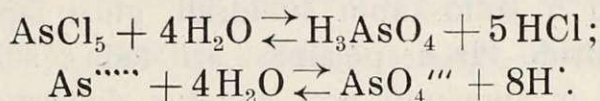
Piecvērtīgā arsena savienojumi.

292. §. Arsenskābe, H_3AsO_4 , rodas, ja As_2O_3 oksidē ar konc. HNO_3 skābi un šķīdumu koncentrē uz ūdens vannas; tad skābe kristalizējas lielos caurspīdīgos kristallos ar formulu $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Zemā temperatūrā pie -30° arsenskābe kristalizējas ar lielāku ūdens daudzumu, un tad tās formula ir $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jeb $\text{H}_7[\text{AsO}_6]$. No pēdējās formulas atvasina kompleksās arsenmolibdenskābes (un arī fosformolibdenskābes) formulas. Arsenskābe ir higroskopiska, tā pievelk ūdeni no gaisa, bet paaugstinātā temperatūrā tā atskalda visu ūdeni (atšķirība no fosforskābes) un pārvēršas par anhidridu, As_2O_5 .

Arsena (V)-oksīdu, arsenskābes anhidridu, As_2O_5 , var iegūt tikai no arsenskābes, to izkarsējot līdz sarkankvēlei, bet nevar iegūt, sadedzinot As skābeklī. Tas ir balts amorfs pulveris; no gaisa tas uzsūc ūdeni un pārvēršas par arsenkābi.

Arsenāti. H_3AsO_4 ir vidēja stipruma skābe. Divus H atomus viegli var apmainīt pret metallioniem ar neitrālizēšanu, bet trešais apmainās tikai stipri baziskā vidē. Tādēļ parastās sāļi ir otrējie arsenāti, piem., Na_2HAsO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Ūdenī tās šķīst ar vāji bazisku reakciju (no hidrolizes). Tikai Ag' ions arī neitrālā vidē veido trešējo sāli, Ag_3AsO_4 , brūnā krāsā (pirmējā un otrējā sāļi nav pazīstamas). Sārmzemju un smago metālu arsenāti ūdenī nešķīst, bet šķīst atšķaidītās minerālskābēs, arī etiķskābē.

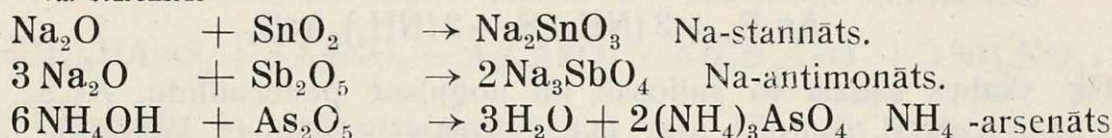
Arsena (V)-chlorids, AsCl_5 , bez ūdens ir nepastāvīgs; tas atskalda chloru un pārvēršas par AsCl_3 . Konc. HCl skābes šķīdumā tas atrodas līdzsvarā ar arsenskābi.



Pēc dinamiskā līdzsvara principa (63) iznāk, ka skābākā šķīdumā ir vairāk arseniionu, As^{V} , bet mazāk skābā vairāk arsenātionu, AsO_4^{IV} . Tiešām, no vāji skābiem šķīdumiem H_2S arsenu nogulsnē, bet no konc. HCl šķīdumiem tūlīt nogulsnē **pentasulfidu, As_2S_5** , gaišdzeltenā krāsā. Tas nešķīst konc. HCl skābē, bet šķīst sārmos, ammonija sulfidos un veido sulfosālis, sulfarsenātus. Arsena pentasulfids ir skābs sulfidš.

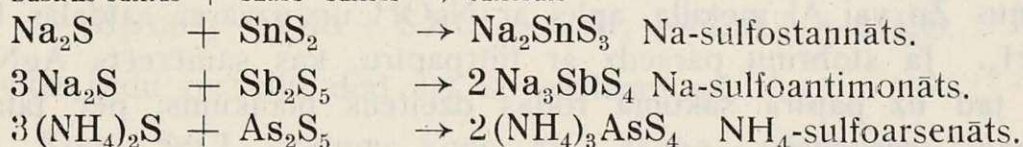
293. §. Skābi un baziski sulfidi. Sērs var aizstāt skābekli gandrīz ikvienā oksidā, piem., H_2O un H_2S , CO_2 un CS_2 , As_2O_3 un As_2S_3 u. t. t. Tādā kārtā ikvienam oksidam atbilst sulfids ar līdzīgu formulu. Savienojuma īpašības oksidā, protams, ir citādas nekā sulfidā, bet vispārīgais savienojuma raksturs pa daļai paliek, ja oksids pārvēršas par sulfidu. Kā ir skābi un baziski oksīdi, tā ir arī skābi un baziski sulfīdi. Bazisks oksīds vai hidroksīds, savienojoties ar skābu oksīdu, veido sāli.

Bazisks oksīds + skābs oksīds → sāls
vai hidroksīds

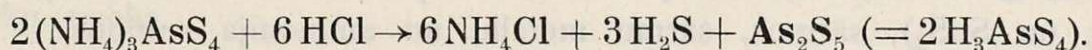


Gluži tāpat bazisks sulfids var savienoties ar skābu sulfīdu un veidot **sulfosāli**.

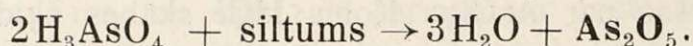
Bazisks sulfīds + skābs sulfīds → sulfosāls



Sulfosālis, kuŗu kationi ir K^+ , Na^+ un NH_4^+ ioni, viegli šķīst ūdenī, tādēļ skābie sulfīdi šķīst alkaliju un ammonija sulfidos, bet baziskie nešķīst; šo apstākli izmanto kationu analizē. Teoretiski sulfosālis var atvasināt no parastajām jeb oksosālim, apmainot negatīvi divvērtīgos skābekļa atomus pret negatīvi divvērtīgiem sēra atomiem; baziskā vidē šāda apmaiņa arī faktiski ir iespējama. Pašas skābes brīvā veidā nav pazīstamas pat ūdens šķīdumos; tās tūlīt saskaldās: atdalās H_2S un nogulsnējas sulfids, piem.,



Karstumā gluži tāpat sadalās (okso) arsenskābe.

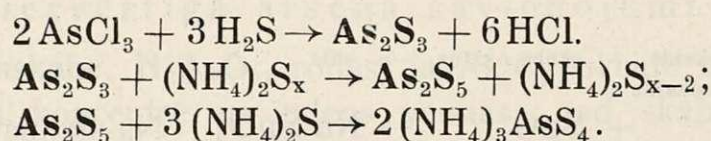


Skābie sulfidi tā tad ir sulfoskābju anhidridi, gluži tāpat kā skābie oksīdi ir oksoskābju anhidridi. Ir iespējamas arī tādas sulfosāļi, kurās tikai daži skābekļa atomi ir apmainīti pret negatīvi divvērtīgiem sēra atomiem. Tādas maisītas okso-sulfosāļi rodas, ja skābos sulfidus šķīdina alkaliju sārmos vai amonija hidroksidā.

Analītiskā praksē ir darīšana ar šādiem skābiem sulfīdiem: SnS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5 , WS_3 , V_2S_5 ; visi tie šķīst amonija sulfidā. Skābs nav SnS ; tādēļ tas šķīst tikai polisulfidā, kas to iepriekš oksidē par SnS_2 .

Trisvērtīgā arsena reakcijas.

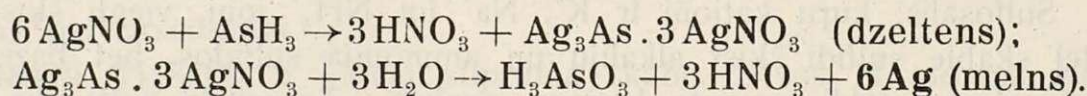
294. §. 1. H_2S skābā šķīdumā nogulsnē gaišdzeltenu trisulfīdu; neitrālos un baziskos šķīdumos nogulsnes nerodas, jo tad veidojas ūdenī šķīstošs sulfoarsenīts. Arsena trisulfīds nešķīst HCl skābē, bet viegli izšķīst amonija karbonātā (atšķirība no Sn un Sb sulfīdiem), sārmos, amonija sulfidā un polisulfidā; pēdējā gadījumā tas oksidējas par piecvērtīgu un veido amonija sulfoarsenātu.



Atšķ. skābes sadala šo sulfosāļi un nogulsnē pentasulfīdu, As_2S_5 .

2. AgNO_3 neitrālā vai vāji baziskā šķīdumā nogulsnē dzeltenu Ag_3AsO_3 , kas viegli izšķīst skābēs un amonija hidroksidā.

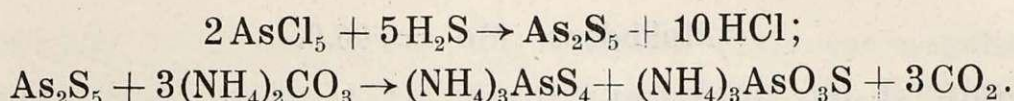
3.* Ūdenradis in statu nascendi baziskā vidē rada gāzveidīgo arsīnu, AsH_3 , (atšķirība no antimona). Stobriņā kopā ar analīzi ievieto dažus graudiņus Zn vai Al metalla, aplej ar NaOH un uzvāra: atdalās H_2 kopā ar AsH_3 . Ja stobriņu pārsedz ar filtrpapīru, kas samērcēts AgNO_3 šķīdumā, tad uz papīra sākumā rodas dzeltens plankums, pēc tam melns (Fleitman'a reakcija).



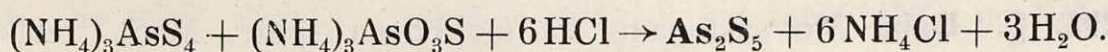
Šo reakciju nedod Sb savienojumi un piecvērtīgā As savienojumi.

Piecvērtīgā arsena reakcijas.

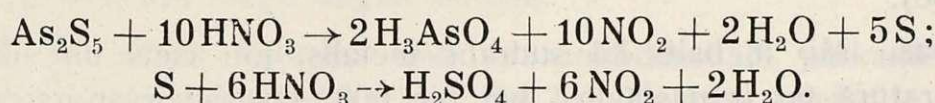
1. H_2S ļoti skābos šķīdumos nogulsnē dzeltenu pentasulfīdu, kas nešķīst konc. HCl skābē, bet šķīst amonija karbonātā (atšķirība no Sb_2S_5 un SnS_2), sārmos, sārmu metallu un amonija sulfidos.



Ja šķīdumu paskābina, sulfosālis sadalās, un atkal izkrīt As_2S_5 .

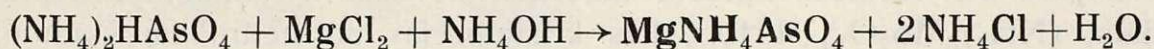


2. **Konc. kūpoša HNO_3 skābe oksidē As_2S_5 par arsenskābi un sērskābi.**

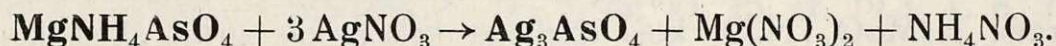


Šķīdumu iztvaicē gandrīz sausu, atlikumu uzņem ar ūdeni, neitralizē ar NH_4OH un izdara šādas reakcijas:

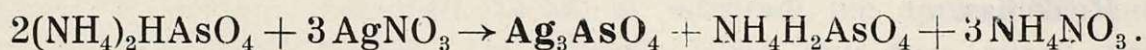
3.* **$\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (magnezija mikstūra, 232) neitrālā un baziskā vidē nogulsnē baltu magnezija ammonija arsenātu.**



Nogulsnes šķīst skābēs. Ja nogulsnes nofiltrē, vienreiz izmazgā ar ūdeni un uz filtra aplej ar AgNO_3 , tās kļūst brūnas.



4.* **AgNO_3 neitrālā vai vāji baziskā šķīdumā nogulsnē brūnu trešējo sudraba arsenātu, kas šķīst skābēs un ammonija hidroksidā.**

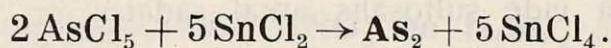


5. **Ūdenradis in statu nascendi skābā vidē ($\text{Zn} + \text{HCl}$) ar visiem arsena savienojumiem rada arsīnu, AsH_3 ; to konstatē ar AgNO_3 šķīdumā saslapinātu filtrpapīru, ko pārklāj pār stobriņu. Sākumā rodas dzeltens plankums, kas drīz kļūst melns (Gutzeit'a reakcija, 272).**



Skābā vidē šādu reakciju dod arī Sb savienojumi.

6.* **Konc. SnCl_2 šķīdums konc. HCl skābē reducē visus arsena savienojumus par brīvu As, kas pamazām izkrīt kā brūnas nogulsnes (Bettendorf'a reakcija).**



Reakcija izdodas tikai tad, ja lieto konc. SnCl_2 šķīdumu, ko pielej lielā pārākumā. Mazi As daudzumi parādās tikai pēc dažām minūtēm. Analīzes maisījums jāuzkarsē.

7. **Sausa reakcija.** Ja sausu analīzi karsē ar sodu uz ogles, rodas ķiploku smaka.

Molibdens. Mo = 96,0.

Kārtības skaitlis 42. Vērtība II, III, IV, V un VI. Īp. sv. 10,2; k. p. 2620°.

295. §. Dabā Mo sastopams kā molibdena spīde, MoS_2 , retāk kā vulfenīts, PbMoO_4 .

Iegūst Mo metālu no dioksida, MoO_2 , to reducējot ar termīta paņēmienu (238).

Īpašības. Mo ir balts kā sudrabs metāls, ļoti ciets un sīksts. Istabas temperatūrā tas ir pastāvīgs, bet pie 600° tas sadeg ar gaisa skābekli par dzeltenpelēku trioksīdu MoO_3 .

Vispastāvīgākie ir sešvērtīgā Mo savienojumi. Visi citi savienojumi, ja tos karsē gaisā vai oksidē ar HNO_3 , pārvēršas par MoO_3 , molibdenskābi vai molibdātiem. MoO_3 ir skābs oksīds; nešķīst ūdenī, bet šķīst amonjakā un sārmos. Parastā laboratorijas sāls ir amonija heptamolibdāts, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kas kristalizējas no neitrāliem šķīdumiem. Ja molibdāta šķīdumu ūdenī paskābina ar kādu stipru minerālskābi, tad izkrīt balta amorfa molibdenskābe, H_2MoO_4 , kas izšķīst minerālskābes pārākumā. No konc. HNO_3 šķīduma kristalizējas molibdenskābes monohidrāts, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koši dzeltenā krāsā, kas grūti šķīst konc. minerālskābēs, bet viegli šķīst amonjakā un sārmos.

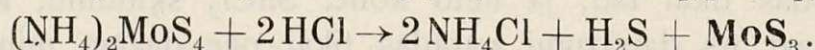
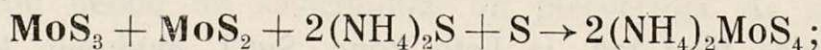
Reakcijas.

1. **Reducētāji Zn, Sn, Sn^{..}, Fe^{..} un Hg[.]** skābos šķīdumos reducē sešvērtīgā molibdena savienojumus par piecvērtīgiem zilā krāsā un tālāk par trīsvērtīgiem brūnā krāsā.

2. **H₂S** skābos šķīdumos sākumā dod zilu nokrāsu, pēc tam nepilnīgi nogulsnē molibdenu kā brūnu MoS_3 , kas pa laikam satur arī MoS_2 . Pa daļai sulfīdi pāriet kolloidā stāvoklī un paliek šķīdumā.

3. **(NH₄)₂S** pārvērš molibdātus par sulfomolibdātiem tumšbrūnā krāsā, kas vienmēr ir atrodami III grupas filtrātā, ja analizē ir klāt Mo. Ja šo filtrātu paskābina, nogulsnējas MoS_3 .

4. Molibdena sulfīdi šķīst amonija polisulfidā un veido sulfosāli, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Skābā vidē sulfosālis atkal sadalās.



5. **MoS₃** nešķīst pusconc. HCl skābē, bet šķīst KOH sārmā, tādēļ kationu gaitā tas paliek kopā ar As_2S_5 , un konc. HNO_3 skābē to oksidē par molibdenskābi. Ja šķīdumu iztvaicē līdz mazam tilpumam, atlikumam

pieliek NH_4OH pārākumā, tad ar Mg mikstūru (232) var nogulsnēt arsenātionu kā $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$; šķīdumā paliek molibdāts. Ar filtrātu var izdarīt šādas pārlicināšanās reakcijas.

6. Na_2HPO_4 (tikai 1—2 pilieni) šķīdumā, kas satur HNO_3 un NH_4NO_3 , dod dzeltenas nogulsnes $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

7.* $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ skābā šķīdumā dod brūnu nokrāsu vai lielas sarkanbrūnas nogulsnes, kas viegli izšķīst sārmos.

8.* KCNS skābā šķīdumā dod ar molibdenskābi sarkanu nokrāsu, ja pieliek klāt kādu reducētāju, piem., SnCl_2 . Nokrāsa pieder kompleksam piecvērtīgā molibdena rodanidam, kas šķīst arī ēterī.

9.* **Konc. H_2SO_4 .** Ja molibdena savienojumus iztvaicē ar konc. H_2SO_4 , tad atlikums pēc atdzišanas ir zilā krāsā.

10. Pb^{++} , Hg^+ un Ag^+ ioni neitrālos molibdāta šķīdumos dod nogulsnes, kas šķīst atšķ. HNO_3 skābē.

Volframs. W = 184,0.

Kārtības skaitlis 74. Vērtība II, IV, V un VI. Īp. sv. 19,3; k. p. 3380°.

296. §. **Dabā** W sastopams kā minerāli šelīts, CaWO_4 , volframīts, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, u. c., kur W ir pozitīvi sešvērtīgs.

Iegūst W metālu, reducējot oksīdu ar ūdeņradi pie apm. 1000° pulvera veidā, ko sapresē stabiņos un sakausē, laižot caur tiem stipru elektrības strāvu.

Īpašības. W ir tērauda pelēkumā, trausls metāls. Karstumā sadeg ar gaisa skābekli par dzeltenu trioksīdu, WO_3 .

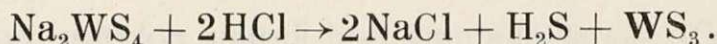
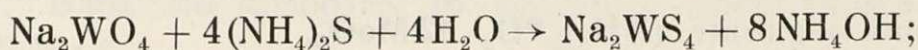
Vispastāvīgākie ir sešvērtīgā W savienojumi ar skābekli. Visi citi savienojumi, gaisā karsēti, pārvēršas par WO_3 vai volframātiem. WO_3 ir skābs oksīds, šķīst sārmos; bet ja tas ir stipri izkarsēts, tad to var pārvērst šķīdumā, tikai sakausējot ar Na_2CO_3 .

Reakcijas.

1. **Stipras minerālskābes HCl , HNO_3 un H_2SO_4** aukstumā nogulsne no volframātu šķīdumiem baltu volframskābes monohidrātu, $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kas nešķīst šo skābju pārākumā. Karstumā tas zaudē ūdeni un pārvēršas par dzeltenu volframskābi, H_2WO_4 . Ja šķīdumā atrodas metavolframāts, piem., $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, tad nogulsnes rodas tik pēc ilgākas vārīšanas. Tartrātu klātbūtē rodas kompleksi, un tad nogulsnes neizkrīt.

2. H_2S skābos šķīdumos nogulsnes nedod.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ arī nedod nogulsnes, bet pārvērš volframātu par sulfovolfamātu citrondzeltenā krāsā, kas paliek III grupas filtrātā. Ja šķīdumu paskābina, izkrīt gaišbrūns WS_3 , bet pa daļai paliek arī šķīdumā kā kolloids.



Ja WS_3 karsē vaļējā tiģelī, tad gaisa skābeklis to oksidē par WO_3 .

4. FeSO_4 ar volframātiem dod brūnas nogulsnes, WO_2 , bez iepriekšējas zilās nokrāsas (atšķirība no molibdāta).

5. SnCl_2 sākumā dod dzeltenu nokrāsu, bet ja pēc tam paskābina ar HCl un uzvāra, rodas skaistas zilās nogulsnes. Ļoti jutīga reakcija.

6. Spēcīgi reducētāji kā Zn un Sn skābā šķīdumā reducē volframskābi par zilu piecvērtīgu savienojumu.

7. Svina acetāts un merkuronitrāts neitrālos šķīdumos dod baltas nogulsnes. Šīs nogulsnes nevar izšķīdināt atšķ. minerālskābēs, jo paliek pāri volframskābe, kas nešķīst.

Vanadijs. V = 50,96.

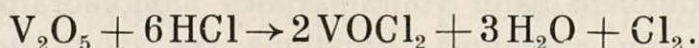
Kārtības skaitlis 23. Vērtība II, III, IV un V. Īp. sv. 5,8; k. p. 1720°.

297. §. Dabā V ir sastopams kā minerāls vanadīts, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, un patronīts, kas satur V_2S_5 . Mazā daudzumā V atrodams arī augsnā.

Iegūst V metālu no oksīdiem, reducējot ar termīta paņēmieni.

Īpašības. V ir ļoti ciets pelēkbalts metāls. Gaisā ļoti pastāvīgs. Baltās kvēles temperatūrā savienojas ar C par karbīdu, VC, un ar slāpekli par nītrīdu, VN.

V veido savienojumus, kur tas ir div- līdz piecvērtīgs. Augstākais skābekļa savienojums, V_2O_5 , sarkanbrūnā krāsā ir vandijskābju (orto-, piro- un meta-) anhidrīds; ūdenī tas šķīst maz, bet viegli šķīst bazēs. Neitrālos šķīdumos pastāvīgi ir meta vanadāti. Parastie laboratorijas savienojumi ir ammonija metavanadāts, NH_4VO_3 , un pentoksīds, V_2O_5 . Pentoksīds šķīst arī stiprās skābēs, bet tad tas darbojas kā spēcīgs oksidētājs. Karstā konc. HCl skābē V_2O_5 reducējas par zilu četrvērtīgu vanadilsāli, pie kam atdalās brīvs Cl_2 .



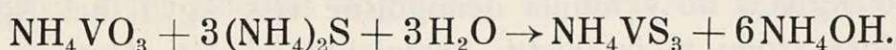
Četrvērtīgās vanadilsālis ir amfoterā: skābēs tās šķīst ar zilu krāsu, pie kam rodas vanadilions, VO^+ . Ja šķīdumu neitralizē, izkrīt iepelēkas nogulsnes, $\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$, kas stiprās bazēs šķīst ar brūnu nokrāsu un veido vanadītus, piem., $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$.

Atkarībā no reducētāja dabas un stipruma, skābā vidē vanadija savienojumi var reducēties par zaļām trīsvērtīgām vanadilsālīm vai divvērtīgām vanadosālīm violetā krāsā. Divvērtīgie un trīsvērtīgie vanadija savienojumi ir spēcīgi reducētāji. Skābā vidē gaisa skābeklis tos pazemina oksidē par zilām vanadilsālīm, bet baziskā vidē par vanadātiem bez krāsas.

Reakcijas.

1. H_2S skābos šķīdumos reducē vanadātus par vanadilsālīm: šķīdums kļūst zils.

2. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pārvērš vanadātus par labi šķīstošiem sulfovanadātiem ķiršu sarkanā krāsā:



Kad III grupas filtrātu paskābina, tad izkrīt V_2S_5 . Sulfovanadāta sadalīšanās tomēr ir nepilnīga, un vanadijs pa daļai paliek šķīdumā. Kcnc. HNO_3 skābe karstumā oksidē pentasulfīdu par vanadijskābi.

3. H_2O_2 skābos šķīdumos dod ar vanadija savienojumiem raksturīgu sarkanbrūnu nokrāsu, kas pazūd no reaģenta pārākuma.

4. Spēcīgi reducētāji kā **Zn, Cd, Al** skābos šķīdumos reducē vanadijskābi pakāpeniski par zilu vanadilsāli, zaļu vanadisāli un beidzot par violetu vanadosāli.

5. NH_4Cl , ja to pieliek sausā veidā, ar koncentrētiem vanadātu šķīdumiem dod baltas nogulsnes — ammonija metavanadātu, NH_4VO_3 .

6. HgNO_3 neitrālos un vāji slāpekļskābos šķīdumos nogulsnē baltu HgVO_3 .

7. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ neitrālos šķīdumos nogulsnē dzeltenu svina metavanadātu.

8. BaCl_2 (bet ne Ca- vai Sr-chlorids) nogulsnē neitrālos šķīdumos dzeltenu barija metavanadātu, kas karstumā kļūst balts.

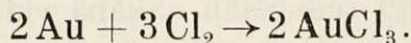
Zelts (Aurum). Au = 197,2.

Kārtības skaitlis 79. Vērtība I un III. Īp. sv. 19,3; k. p. 1063°.

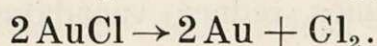
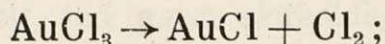
298. §. Dabā zelts ir sastopams ļoti reti, kā tīr radnis kvarca dzīslās. Tur, kur kvarcs ir sairis, zelts ir nokļuvis starp vaļējām smiltīm.

Īpašības. Zelts ir dzeltenā krāsā, miksts, viegli kaļams un ar ļoti lielu īpatnējo svaru. Zeltu var izspiest 0,2 μ biezās lapiņās. Elektrību tas vada gandrīz tikpat labi kā varš. Gaisā ir pastāvīgs, arī paaugstinātā temperatūrā. Visi zelta savienojumi karstumā sadalās, atbrīvojas Au metalls. Zelts ir visu cēlmetallu paraugs, metallu karalis; tādēļ HNO_3 un HCl skābju maisījumu, kuņā zelts šķīst, sauc par karaļūdeni. Istabas temperatūrā sa-

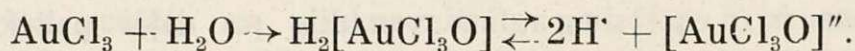
smalcināts zelts šķīst alkaliju cianidos, ja klāt ir kāds oksidētājs, piem. gaisa skābeklis. Paaugstinātā temperatūrā pie 100° zelts savienojas arī ar gāzveidīgu chloru un veido zelta trichlorīdu, aurichlorīdu.



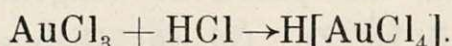
Pie 200° trichlorīds atskalda chloru un reducējas par aurochlorīdu, bet vēl augstākā temperatūrā aiziet viss chlors un rodas brīvs Au metalls.



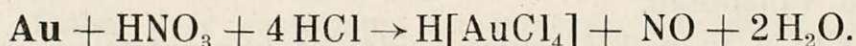
AuCl_3 ir dzeltenā krāsā; tas ir ļoti higroskopisks; ūdenī šķīst ar skābu reakciju, ne no hidrolīzes, bet tādēļ, ka rodas kompleksa trichloro-oksozeltskābe, jo AgNO_3 no šķīduma nenogulsnē viss AgCl , bet $\text{Ag}_2[\text{AuCl}_3\text{O}]$. Visi trīs chloora atomi te ir saistīti kompleksa iekšējā sfērā un ionu veidā neatskaldās.



Ja AuCl_3 izšķīdina HCl skābē, rodas kompleksa tetrachlorzeltskābe.



Tā rodas arī tad, ja Au metālu izšķīdina karā ūdenī.



Ir pazīstamas šās skābes sāļi, piem. $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

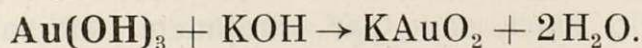
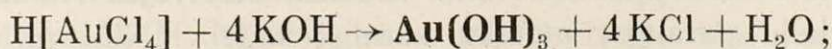
Ja AuCl_3 izšķīdina sārmā, tad sākumā rodas nogulsnes, aurihidroksīds, $\text{Au}(\text{OH})_3$, kas viegli atskalda ūdeni un veido metaformu, $\text{AuO}(\text{OH})$. Tas ir amfoters: šķīst HCl skābē un veido AuCl_3 resp. $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, un šķīst arī sārmā un veido aurātu ar anionu AuO_2^- , piem. $\text{KAuO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Vispār var teikt, ka trīsvērtīgā zelta savienojumi šķīdumā neveido elementāru kationu, bet veido kompleksus, kur Au atrodas aniona sastāvā.

Atī vienvērtīgā zelta savienojumi šķīdumā neveido elementāru kationu, bet kompleksus. Vienvērtīgie savienojumi nav pastāvīgi: tie viegli disproportionējas par trīsvērtīgiem un brīvu zeltu. Analītiskā praksē ir darīšana ar trīsvērtīgā zelta savienojumiem.

299. §. Reakcijas.

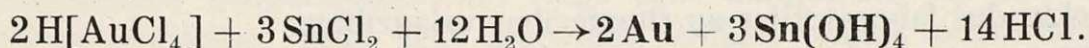
1. Alkaliju sārmī no koncentrētiem šķīdumiem nogulsnē sarkanbrūnu amfoteru aurihidroksīdu, kas izšķīst reaģenta pārākumā kā aurāts.



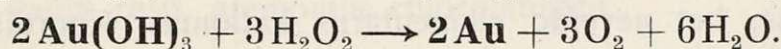
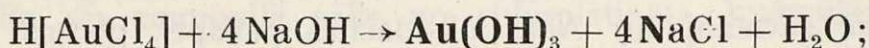
2. **Ammonija hidroksids** nogulsnē savienojumu netīrā dzeltenā krāsā ar formulu $\text{AuN}_2\text{H}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; sausā veidā tas ir eksplozīvs un sadalās no siltuma.

3. Reducētāji: Fe^{2+} , Sn^{2+} , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2SO_3 un metalli Zn, Cu u. c. reducē zelta savienojumus par brīvu zeltu.

Sevišķi raksturīga un ļoti jūtīga ir reakcija ar stannioionu, Sn^{2+} . Tas reducē zelta savienojumus par brīvu metālu, kas paliek šķīdumā kolloidā stāvoklī, pie kam Sn^{2+} oksidējas par Sn^{4+} un hidrolizējas. Abu kolloīdu maisījums atkarībā no Au koncentrācijas ir sārtā vai purpursarkanā krāsā.



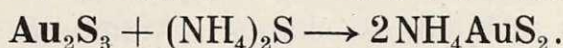
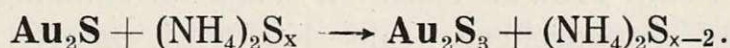
4. **Bazisks H_2O_2 šķīdums** attīsta O_2 , pie kam zelta savienojumi reducējas par brīvu zeltu (melns nogulsnes vai tumšzils šķīdums).



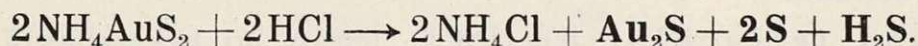
5. **Sērūdeņradis.** Ja $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ šķīdumā ievada H_2S gāzi, tad istabas temperatūrā rodas melns aurosulfida nogulsnes, bet paaugstinātā temperatūrā H_2S reducē zelta savienojumus par brīvu metālu.



Aurosulfids nešķīst karstā HNO_3 skābē, bet šķīst karāļūdenī un ammonija polisulfidā, pie kam oksidējas par trisvārtīgu aursulfīdu un šķīdumā pāriet kā ammonija sulfoaurāts.



Ja šo sulfoaurāta šķīdumu paskābina, tad atkal izkrit vienvārtīgais aurosulfids, un atskaldās brīvs sērs.



Platīns. Pt = 195,2.

Kārtības skaitlis 78. Galvenās vērtības II un IV. Īp. sv. 21,5; k. p. 1770°.

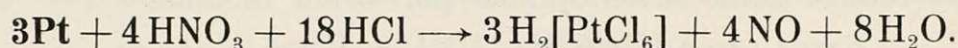
300. §. **Dabā platīns** ir sastopams kā tīrradnis, bet vienmēr sakausējumā ar citiem metāliem: pallādiju, Pd, rodiju, Rh, osmiju, Os, ruteniju, Ru, un iridiju, Ir. Šos pavadoņus sauc par platīna metāliem; tie ir vēl retāki nekā platīns.

Tīru platīnu iegūst, izšķīdinot platīna rūdu karāļūdenī un ar analītiskām reakcijām atdalot platīnu no citiem metāliem.

Īpašības. Platīns ir pelēkbalts metāls, viegli kaļams, sametināms un stiepjams; labi vada elektrību un siltumu. Istabas temperatūrā un arī karstumā ir pastāvīgs pret skābekli, mitrumu un H_2S . Istabas temperatūrā to lēni oksidē tikai karaļūdens. Paaugstinātā temperatūrā ar platīnu savienojas sērs un ogleklis; baziskā vidē karstumā to oksidē gaisa skābeklis, vēl vieglāk skābeklis in statu nascendi (no sakausēta KNO_3 un peroksidiem). Arī karsta ļoti koncentrēta sērskābe to lēni oksidē. Sarkanā kvēlē ar samalcinātu platīnu savienojas arī gāzveidīgs hlors. Tomēr pret ķīmisko iedarbību platīns ir visizturīgākais metāls; no tā izgatavo tiģeļus, bļodiņas un elektrodus laboratorijas un rūpniecības vajadzībām.

Platīns (un arī citi plātīna metāli) ir pazīstami kā vērtīgi katalizatori. Platīns uzsūc ūdeņradi un skābekli un atdala tos in statu nascendi. Savienojumos platīns parasti ir divvērtīgs vai četrvērtīgs. Pastāvīgāki un svarīgāki ir četrvērtīgie savienojumi. Abās oksidācijas pakāpēs platīns veido kompleksus anionus, bet neveido elementārus kationus. Koordinācijas skaitlis četrvērtīgā plātīna savienojumiem ir 6, divvērtīgā 4.

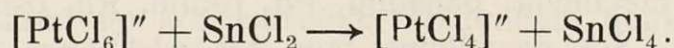
Četrvērtīgā plātīna savienojumus iegūst, šķīdinot Pt metālu karaļūdenī: rodas kompleksa heksachlorplatīnskābe.



Brīvu skābi var iegūt kristalizētā veidā kā heksahidrātu, $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$, oranždzeltenā krāsā. Karsējot var atdalīt 4 molekulas ūdens un tad paliek dihidrāts $H_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$ jeb $[H_3O]_2[PtCl_6]$, ko uzskata par hidroksosija chlorplatinātu. Ja mēģina atņemt vēl vairāk ūdens, tad sadalās viss savienojums par $PtCl_4$, HCl un H_2O . Ar kalija un ammonija ioniem chlorplatīnskābe veido citrondzeltenas sāļi $K_2[PtCl_6]$ un $(NH_4)_2[PtCl_6]$, kas grūti šķīst ūdenī un atšķaidītās skābēs. Ammonija chlorplatināta veidā platīnu atdala no citiem metāliem. Ja šo sāli sausu stipri izkarsē, tā sadalās, un pāri paliek brīvs platīns melna pulvera veidā, ko var sakausēt par kompakto metālu.

Plātīna tetrachlorīdu, $PtCl_4$, iegūst no heksachlorplatīnskābes, to sadalot ar kārsēšanu chloa atmosfērā līdz 350° . Tas ir sarkanbrūns pulveris. Ja to šķīdina HCl skābē, tad atkal rodas $H_2[PtCl_6]$, bet ūdenī rodas tetrachlordihidroksoplatīnskābe, $H_2[PtCl_4(OH)_2]$.

No divvērtīgā plātīna savienojumiem svarīgākie ir tetrachlorplatīnskābe un no tās atvasinātie tetrachlorplatinīti. Tos iegūst, ja heksachlorplatīnskābi vai chlorplatinātus skābā vidē reducē ar $SnCl_2$.

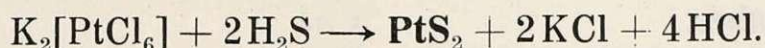


Parastākā sāļi ir kalija tetrachlorplatinīts, $K_2[PtCl_4]$, kas kristalizējas skaistās granātsarkanās prizmās un nav higroskopiska. No tās var pagatavot citus divvērtīgā plātīna kompleksus. Techniski svarīgs ir barija tetracianplati-

nīts, $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. To lieto par ekrāna materiālu rentģenotehnikā, jo Rentģena staros šī viela spīd.

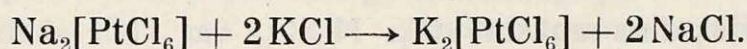
Reakcijas. Kvalitatīvā analizē parasti darīšana ir ar četrvērtīgā platīna savienojumiem, ar chlorplatinātiem.

1. **Sērūdeņradis** aukstumā lēni, bet paaugstinātā temperatūrā tūlī nogulsnē tumšbrūnu platīna disulfīdu.



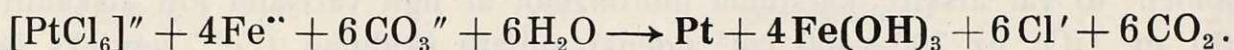
PtS_2 nešķīst minerālskābēs, bet viegli šķīst karaļūdenī, pie kam rodas heksachlorplatīnskābe; grūti šķīst amonija sulfīdā, vieglāk polisulfīdā, pie kam rodas komplicēta sastāva sulfosāls. Ja sulfosāli paskābina, tā sadalās, un atkal izkrit platīna disulfīds.

2. **Kalija un amonija sālis** no chlorplatināta šķīdumiem nogulsnē citrondzeltenu kalija resp. amonija chlorplatinātu.



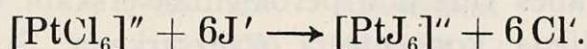
Stiprās minerālskābēs nogulsnes pa daļai šķīst, bet šķīdība pamazīnās, ja pielej alkoholu.

3. **FeSO_4** nereducē chlorplatinātus skābā vidē (atšķirība no zelta); bet ja pielej FeSO_4 , šķīdumu neitralizē ar Na_2CO_3 un uzvāra, tad viss Pt reducējas par metālu un nogulsnējas kā pulveris.



4. **SnCl_2** skābā vidē reducē chlorplatinātu par chlorplatinītu.

5. **KJ** ar chlorplatinātiem rada tumšbrūnu nokrāsu: jods apmaina chloru kompleksa iekšējā sfērā.



Titāns. Ti = 47,90.

Kārtības skaitlis 22. Vērtība III un IV. Īp. sv. 4,49; k. p. ap 1800°.

301. §. Dabā Ti ir sastopams kā TiO_2 minerālos rutilā un anatasā un kā FeTiO_3 ilmenitā. Mazā daudzumā TiO_2 atrodas visos silikātu iežos, kur tas aizstāj SiO_2 . Latvijas māli satur ap 1% TiO_2 . Zemes garozā Ti ir ap 0,6% pēc svara.

Iegūst Ti metālu no chlorīda, TiCl_4 , to karsējot ar nātrija hidrīdu, NaH.

Īpašības. Amorfs Ti ir pelēks pulveris; sakausēts izskatās tēraudam līdzīgs. Istabas temperatūrā Ti ir ļoti trausls, bet sarkanā kvēlē kaļams un stiepjams. Diezgan labi vada elektrību. Pie 600° savienojas ar skābekli par TiO_2 , pie 800° ar slāpekli par nitrīdu, TiN.

Visparastākais Ti savienojums ir TiO_2 . Tas ir amfoters. TiO_2 šķīst. konc. H_2SO_4 (stipri izkarsētu TiO_2 sakausē ar KHSO_4 un izšķīdina aukstā ūdenī) un veido titanisulfātu, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Ja TiO_2 sakausē ar sārmim, rodas ortotitanāti, piem. Na_4TiO_4 . Abi savienojumi ūdenī hidrolizējas: aukstumā rodas titānskābe, H_4TiO_4 (pareizāk $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$!), karstumā metatitānskābe, H_2TiO_3 . Titānskābe vieglāk šķīst atšķ. minerālskābēs nekā sārmos, tādēļ jāpieņem, ka pārsvarā ir bāzes raksturs. Metatitānskābe šķīst grūti arī atšķ. minerālskābēs.

Bezūdens TiCl_4 ir šķīdums; v. p. 136° , k. p. — 23° . Ar ūdeni tas hidrolizējas. TiF_4 ir cieta viela. Ūdenī tā veido kompleksu skābi, $\text{H}_2[\text{TiF}_4(\text{OH})_2]$, ar H_2F_2 kompleksu heksafluortitānskābi, $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$, kuņas kalija un amonija sāļi maz šķīst ūdenī un labi kristalizējas.

Ir pazīstamas arī baziskas titanilsāļi, piem. titanilsulfāts, TiOSO_4 . Spēcīgi reducētāji (Zn, Sn) skābā vidē reducē četrvērtīgās titānosāļi, kas ir bez krāsas, par violetām trīsvērtīgām titānosāļim. Pēdējās var arī iegūt, ja Ti metālu izšķīdina aukstā atšķ. H_2SO_4 vai HCl skābē. Trīsvērtīgās sāļi ir spēcīgi reducētāji, piem. spēj reducēt perchlorātus. Tās lieto kvantitatīvā analizē (titānometrija) un rūpniecībā krāsošanas technikā.

Reakcijas.

Analizes gaitā Ti izkrīt III kationu grupā. No citiem šās grupas kationiem to var atšķirt, karstumā hidrolizējot ar ilgu vārīšanu ļoti atšķaidītu (0,1 gr TiO_2 uz 300—400 cm^3 ūdens) sulfātu šķīdumu (Fe^{+++} iepriekš jāreducē par Fe^{++}): izkrīt metatitānskābe, H_2TiO_3 . To izšķīdina dažos pilienos konc. H_2SO_4 skābes, atšķaida ar ūdeni un ar šķīdumu izdara pārlicināšanās reakcijas.

1*. H_2O_2 sērskābes vidē dod peroksititānsērskābi, $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$, kas atšķ. šķīdumā ir dzeltena, koncentrētā oranžsarkana. Šo reakciju var izdarīt arī ar II grupas filtrātu. Vanadijskābe dod tādu pašu reakciju.

2. **Sārmis** nogulsnē baltu titānskābi, kas gandrīz nemaz nešķīst reaģenta pārākumā, bet šķīst minerālskābēs.

3. **Na_2CO_3 , NH_4OH un $(\text{NH}_4)_2\text{S}$** arī nogulsnē baltu titānskābi.

4. **Reducētāji Zn, Sn** reducē četrvērtīgās Ti sāļi (vislabāk atšķ. HCl skābes šķīdumā) par violetām trīsvērtīgām titānosāļim.

Vīnskābe un tartrāti veido kompleksus ar Ti savienojumiem. Nogulsināšanas reakcijas tartrāta iona klātbūvē neizdodas.

Alfabetisks satura rādītājs

	Lp. p.		Lp. p.
Absolutā nulle	14	Antimona oksids un hidroksids	279
— temperatūra	15	— pentoksids	280
Acetātiona reakcijas	162	— spīde	277
Agats	217	— sālis	279—280
Aizsargkolloidi	107	— tetroksids	280
Aktīvo masu likums	81	Antimonāti	280
Albits (laukšpats)	223	Antimonīti	279
Allotropija	22	Antimonskābe	280
Alumināti	236	Antimonilgrupa	279
Aluminiņa hidroksids	236	Antimonūdeņradis, stibins	278
— oksiacetāts	237	Apatīts	208
— oksids	235	Apstrādāšana ar NaOH	122
— reakcijas	236	— ar sērskābi	121
Aluminijs	235	Aptuvena molekulsvara noteikš. 39— 41	
Aluminotermija	235	Arsena allotrop. modifikācijas	283
Alva	273	— reakcijas	286
Alvas akmens	273	— pentachlorīds	285
— chlorīds	274	— pentasulfīds	285
— dioksīds	275	— pentoksīds	284
— disulfīds	276	— trichlorīds	284
— mēris	274	— trioksīds, arsenīks	283
— oksīds un hidroksīds	274	— trisulfīds	284
— sulfīds	275	Arsenāti	284
— tetrachlorīds	275—276	Arsenātions	285
Alvskābe	275	Arsenīdi	283
Ambiglonīts	222	Arsenīti	284
Ammonija arsenāts	285	Arsens	282
— dzelzs alauns	244	Arsenskābe	284
— iona reakcijas	172	Arsenūdeņradis, arsīns	283
— molibdāts	288	Atoma kods	64
— polisulfīda pagatavošana	135	— modelis	64
— sulfarsenāts	285—286	— numurs	65
Analīze un sintēze	21	— tilpums	70
Anatass	295	Atomi	23
Anionu analīze	148	Atomsvara noteikšanas principi	35
— atdalīšanas shēmas	149	Atomsvars	29
— iedalīšana grupās	149	Augstākās pakāpes savienojumi	99
— nosaukumi	110	Aurichlorīds	292
— novārijums ar sodu	149	Aurihidroksīds	292
— reducēšana	117, 129	Auripigments	282
— tabula	150	Aurochlorīds	292

	Lp. p.		Lp. p.
Aurosulfids	293	Brūnā dzelzs rūda	242
Autokompleksas sālis	270	Buferu šķīdumi	88
Autokatalize	181	Bunzena deglis	113
Azidi	174	Celestins	231
Avogadro likums (hipoteze)	19	Celgāzes jēdziens	67
Balināmie kaļķi, chlorkaļķi	196	Centrālatoms	101
Baltā alva	273	Ceturta (IV) kationa grupa, tabula	147
Baltais fosfors	209	Cianidi vienkāršie un kompleksie	166
Barija hidroksids	234	Cianiona reakcijas	167
— oksids	233	Cianūdeņraža skābe	165
— peroksids	233	Ciets ūdens	161
— reakcijas	234	Cinkāti	256
— sulfāta pārvērš. par karbonātu	90	Cinka baltums	256
— tetracianplatinīts	295	— ferrocianids	257
Barits	233	— māns	255
Bazes	53	— oksids un hidroksids	256—257
— jēdziens	50	— reakcijas	256
— stiprums	55, 70, 95	— sālis	256
Berlīnes zilums	246	Chalcedons	217
Bertoleja (Berthollet) sāls	156	Chalkopirīts	267
Bettendorf'a reakcija	287	Chlorapskābe	195
Binārie savienojumi	107	Chlora oksidi	194—197
Biotīts	225	Chlorāti	197
Bismuta oksids un hidroksids	264	Chlorātiona reakcijas	198
— reakcijas	265	Chloriona reakcijas	194
— sālis	265	Chlorkaļķi, balināmie kaļķi	196
— spīde	264	Chlorpārskābe	199
Bismutisālis	265	Chlorplatināti	294
Bismutskābe	265	Chlorskābe	198
Bisulfāti	188	Chlorūdeņradis	193
Bisulfīti, hidrosulfīti	186	Chroma dzelzs rūda	237
Boila-Mariota likums	14	— hidroksids	238
Boksīts	235	— trioksids	238
Boracīts	214	Chromātiona reakcijas	242
Boraks	215	Chromāti un dichromāti	239
Borāti	214	Chromilchlorids	194
Bora trioksids	214	Chromisālis	239
Boronatrokalcīts	214	Chromiiona reakcijas	241
Bornitrids	214	Chromīts	241
Borskābe	215	Chromosālis	238
— -es esteri	215	Chrompārskābe, peroksichromskābe	240
— -s reakcijas	216	Chromskābes anhidridse	246
Brauna kustība	106	Cinobrs	260
Brauniņš	251	Dalamības robeža	ϕ
Bromapskābe	203	Daltona likums	16
Bromātiona reakcijas	203	Darbiga masu likums	81
Bromskābe	203	Dializātors	104
Bromūdeņradis	202		

	Lp. p.		Lp. p.
Dialize	37	104	
Dicians	166		
Dichromāti	239		
Dielektriskā konstanta	46		
Difuzija, šķīdumā	36		
Dilonga un Pti likums	35		
Dimants	159		
Disociācija, elektrolitiskā	45		
— , termiskā	47		
— un osmotiskais spiediens	49		
— -s konstanta	85		
— -s pakāpe, grads	49		
Dispersās sistēmas	105		
Divkārsšā sālis	102—103		
Dolomīts	227		
Dzeltenā asinssāls	165,	244	
Dzeltenais arsens	283		
Dzelzs	242		
— niķeļa olis	249		
— oksīdi un hidroksīdi	243		
— špats	243		
— sāļš	244		
— vitriols	244		
Dzēsti (veldzēti) kaļķi	230		
Dzīvsudraba oksīds	261		
— sāļš	262		
— reakcijas	262		
Divvērtīgās alvas sāļš	274		
— dzelzs sāļš	244		
— dzīvsudraba sāļš	261		
— vara sāļš	268		
Ebullioskopiskā metode	40		
Eksotermiskas un endotermiskas re- akcijas	20		
Ekvivalences likums	31		
Elektrolitiskā disociācija	45		
Elektrolīti un neelektrolīti	44		
Elektrolīze	57		
Elektroni	64		
Elementāro gāzu molekulas sastāvs	27		
Elementi	21,	22	
Elementu periodiskā sistēma	61		
— tabula	304		
Elles akmens	272		
Enerģijas izklišanas likums	12		
— nezudības likums	11		
— un materijas īpašības	12		
— veidi	11		
Faradeja likumi	60		
Ferricianiona reakcijas	170		
Ferricianūdenraža skābe	170		
Ferriferrocianīds, Berlīnes zilums	246		
Ferriiona reakcijas	245		
Ferrisālis	244,	245	
Ferrīts	244		
Ferrocianiona reakcijas	169		
Ferrocianūdenraža skābe	168		
Ferriiona reakcijas	244		
Ferrosālis	244,	245	
Ferrosilīcijs	217		
Filtrēšana	129		
Fleitman'a reakcija	286		
Fluoriona reakcija	192		
Fluorīts	190,	229	
Fluors	190		
Fluorsilīcijūdenraža skābe	218		
Fluorsilīkātiona reakcijas	219		
Fluorūdenradis	191		
Formulas aplēšana	43		
— empiriskājs	33		
— racionālās	33		
— struktūras	33		
Fosfāti	211		
Fosfationa reakcijas	212		
Fosfīns	210		
Fosfīti	211		
Fosfora allotropiskie veidi	209		
Fosfora oksīdi	210		
Fosforieskābe	210		
Fosfors	208		
Fosforskābe	212		
— -s atdalīšana	143		
— -s uzmeklēšana	139		
Galenīts	257		
Galmejs	255		
Garnierīts	249		
Gāzveidīgais agregātveids	13		
Gāzes konstanta	16		
Ge-Lisaka gāzes izplešanās likums	14		
— veselo tilpumu likums	28		
Generātorgāze	160		
Ģipsis	230		
Grafīts	159		
Gramekvivalents	30		
— elektroķīmiskais	31		
— skābes un bāzes	51		

	Lp. p.		Lp. p.
Grammolekula	30	Kainīts	226
— -s tilpums	36	Kalcija hidrīds	229
Grenokīts	269	— hidroksīds	230
Gutzeit'a reakcija	282	— nitrīds	229
Halogeni	190—208	— oksīds	230
Hausmanīts	251	— reakcijas	230
Heksachloralvskābe	275, 276	— sāļš	230
Heksachlorantimonskābe	280	Kakodila reakcija	162
Heksachlorplatīnskābe	294	Kalija antimoniltartrāts	279
Heksafluorsilīcijskābe	218	— aurāts	292
Heksafluortitānskābe	296	— ferricianīds	244
Hekсахidroksiantimonskābe	280	— ferrocianīds	244
Hempela paņēmiens	125	— hidroksīds	226
Heparreakcija	117	— manganicianīds	252
Hidrazīns	173	— permanganāts	253
Hidrīdi	71, 158	— peroksīds	226
Hidrofili	105	— reakcijas	226
Hidrofobi	105	— sāļš	226
Hidroksilamīns	173	— tetrachloraurāts	292
Hidroksilions	157	Kalnu kristāls	217
— -a koncentr. pamazināšana	86	Kalomēls	261
Hidrolīze	92	Kaolīns	235
— -s grāds	94	Karbonāti	161
Hidrosulfīti, bisulfīti	186	Karbonātiens	161
Hipobromīti	203	Karbonili	160
Hipohlorīta reakcijas	196	Karborunds	217
Hipofosfīti	210	Karnallīts	227
i (koeficients)	49	Karsēšana stobriņā	115
i atkarība no disociācijas grāda	49	Kārtības skaitlis	65
Ilmenīts	295	Kasiterīts	273
Indikātori	97	Kataforeze	106
Ionogēna saite	45	Katalizātori	84
Ions	66	Kationu iedalīšana grupās	131
Ionu nolīdzinājums	76	Kationu nosaukumi	111
Ionu reizinājums	89	Katoda stari	63
Izkūpināšana ar sērskābi	127	Ķīmiskā enerģija	11
Izsālīšana	107	— -ās ekvivalences likums	31
Joda pentoksīds	207	— -ais līdzsvārs	79
Jodpārskābe un perjodāti	208	— -s nolīdzinājums	23
Jodāta reakcijas	208	— -s savienojums	20
Jodiona reakcijas	206	— -ie simboli	23
Jods	204	— -ā tieksme	25
Jodskābe	207	Koagulācija	106
Jodūdeņraža skābe un jodīdi	205	Kobalta arsenīds	246
Kadmija oksīds un hidroksīds	269	— hidroksīdi un oksīdi	246
— reakcijas	270	— reakcijas	247
— sāļš	270	— sāļš	247
		Kolemanīts	214
		Koloidais vielas stāvoklis	104

	Lp. p.		Lp. p.
Kolloidu nogulsnešana	106	Melnais fosfors	209
Kompleksu nosaukumi	111	Merkurisavienojumi	261
— -i savienojumi	101—102	Merkurosavienojumi	261
Koncentrācijas ietekme uz līdzsvaru	80	Meta-alvskābe	275
Koordinācijas formulas	99	— -antimonīti	279, 281
— skaitlis	101	— -arsenīti	284
— teorija	99	— -fosforskābe	212
Koordinatīvā piesātinātība	101	— -titānskābe	296
Korunds ¹	235	— -vanadāti	290
Kossel'a teorija	67— 69	Metalli	221
Krams	217	— -u šķīdināšana	125
Kriolīts	190 235	Mikrodeglis	154
Krioskopiskā metode	40	Mikroķīmiskās operācijas	153
Kristalloīdi	104	Mikroķīmisko reakciju tipi	152
Kristallu reakcijas	152	Minijs	259
Kuprisavienojumi	268	Mispikels	282
Kuprosavienojumi	267	Mohr'a sāls	244
Kvarcs	217	Molekulas jēdziens	9
		— lielums	10
Laukšpati	235	Molekulārā k. p. depresija	40
Lepidolīts	222	— -ais v. p. pacelums	41
Le Šateljē likums	84	Molekulsvars	29
Līdzsvara „iesaldēšana“	83	— -a noteikšanas principi	35
— iestāšanās ātrums	83	Molibdāti	288
Liesmas reakcija	119	Molibdena reakcijas	288
Litija hidrīds	223	— spīde	288
— nitrīds	223	Muzeju slimība	274
— reakcijas	223		
Lodējamamā caurule	114	Natrija amīds	223
Luminiscences reakcija	266	— hidroksīds	224
		— peroksīds	224
Magnetiskā dzelzs rūda	242	— reakcijas	224
Magnezija hidroksīds un oksīds	228	Nedzēsti (neveldzēti) kaļķi	230
— mikstūra	228, 287	Negatīvie elementi	71
— nitrīds	228	Neitrāla reakcija	91
— reakcijas	228	Neitrālizēšana	53
— uranilacetāts	225	Nemainīgā sastāva likums	30
Magnezīts	227	Nemetallu raksturojums	155
Malachīts	267	Neslera reaģents	262
Mangana hidroksīdi un oksīdi	251	Nešķīstošo savienojumu sadalīšana	124
— reakcijas	254	Niķeļa oksīdi un hidroksīdi	249
— sālis	251, 252	— reakcijas	250
— špats	251	— sālis	249
Manganāti	253	Nitrātiona reakcijas	181
Manganpārskābe	253, 254	Nitrītiona reakcijas	178
Manganpārskābes anhidrīds	254	Nitroprusidnatrijs	184
Materija	9	Nogulsnešana	128
— -s īpašības	12	Nomenklatūra	107
— -s nezudības likums	10	Normāls šķīdums	51
Mechanisks maisījums	20	Novārijums ar sodu	149

	Lp. p.		Lp. p.
Oglekļa dioksids	160	Plumbīti	258
Ogļoksids, tvana gāze	160	Pozitīvie elementi	69
OH' iona konc. pamazināšana	86	Priekšmēģinājumi	112—122
Oksalātiona reakcijas	163	Procentuālā sastāva aplēšana	41
Oksidējošs sakausējums	120	— noteikšana	42
Oksidēšana un reducēšana	72	Protons	65, 159
Oksidētāji	74	Pseudoskābe un īstā skābe	179
— -u reakciju shēmas	78	Puscaurlaidīgā plēve	37
Oksosulfosālis	286	Pušamā (lodējamā) caurule	114
Opals	217	Raga sudrabs	271
Ortofosforskābe	211	Raksturīgās vielu īpašības	9
Ortoklass (laukšpats)	225	Reakcijas ātrums	80
Ortotitanāti	296	Realgars	282
Osmotiskais spiediens	37	Reducēšana	72
Osmoze	37	— analīzes gaitā	129
Parciālais spiediens	16	— ar Hempela paņēmieni	125
Pārskābes jēdziens	110	Reducētāji	75
Pasivēšanās	238	— -u reakciju shēmas	79
Patronīts	290	Reizināto proporciju likums	24
Periodiskā elementu sistēma	61	Rinman'a zaļums	256, 257
Pelēkā alva	273	Rodaniona reakcijas	168
Pelēkais arsēns	283	Rodanūdeņraža skābe	167
Perchlorāti	199	Rodiconāts	232
Perjodāti	208	Rūtils	295
Pērles reakcija	118	Sakausējums ar sodu un salpetri	120
Permanganāti	253	Saliktas vielas	21
Peroksichromskābe	157, 240	Sālis	55
Peroksichromāti	240, 241	Saļu disociācijas grāds	56
Peroksidi	157	Sarkanā asinssāls	244
Peroksisērskābe	156	— dzelzs rūda	242
Peroksiskābes	110, 157	— sudraba rūda	277
Peroksititānsērskābe	157, 296	Sārnu jeb alkaliju metalli	222—227
Pilienu reakcijas	153	Sārmzemju metalli	227—234
Pirargirīts	271	Sasaļšanas punkta depresija	40
Pīriņš	243	Sasmalcināšana	123
Pirmā (I) kationu grupa	132	Sēra dioksids, sērskābes anhidrīds	185
Piektā (V) kationu grupa	147	— trioksids, sērskābes anhidrīds	187
Piesātināti savienojumi	98	Sērdzelzs	244
Piroantimonāts	280	Sērskābe	185
Pirochromāts	239	Sērskābe	187
Pirofosforskābe	212	Sērūdeņradis	183
Piroforiskais niķelis	249	Silicīdi	217
Piroluzīts	251, 252	Silīcija dioksids	217
P _H jēdziens	96	— tetrafluorīds	219
Platīna metalli	293	Silīcijfluorūdeņraža skābe	219
— reakcijas	295	Silījiskābe	218
— savienojumi	294	Silikāti	217
— stiepuļes notīrīšana	119	— -u reakcijas	220
Plumbāti	259	— -u uzslēgšana	220

	Lp. p		Lp. p.
Silvins	226	Šķīdības jeb ionu reizinājums	89
Skābeklis	155	Šķīdība ūdenī, tabula	90
Skābes	51	Šķīdināšana	123
— iztvaicēšana	126	Šmirģelis	235
— stipruma apzīmēšana	85, 95	Šveicera reaģents	268
Skābeņskābe	163	Tartrācija reakcijas	164
— -s atdalīšana	143, 144	Taupības deglis	113
— -s uzmeklēšana	140	Tenāra zilums	237
Skābie sulfidi	285, 286	Termiskā disociācija	47
Skābju nosaukumi	109	Tetrachlorplatīns	294
Skeleta reakcija	118	Tetrachlorzeltskābe	292
Slāpekļa oksīdi	174—176	Tetrafluorborskābe	215
Slāpekļapskābe	177	Tindala efekts	106
Slāpekļpaskābe	177	Tiosulfācija reakcijas	189
Slāpekļskābe	178	Titāna reakcijas	296
— -s ķīmiskā daba	180	Titāna savienojumi	296
Slāpekļūdeņraža skābe	174	Traucētājas vielas	127
Smagais špats	233	Trešā (III) kationa grupa	139
Smaltīts	246	Tripelnitrīta reakcija	260
Smalte	247	Turnbull'a zilums	245
Spaida mazināšanās likums, Le Ša- teljē likums	84	Ūdeņraža ions	159
Spodumēns	222	— peroksīds	156
Stannāti	275, 285	Ūdens analīze	25
Stannīti	274	— disociācija	91
Stannosavienojumi	274, 275	— gāze	160
Status nascendi	74	— sinteze	26
Stērķeļu reakcija	205	— stikls	218
Stibins	278	— tvaika spiediens	18
Stroncianīds	231	Ultramīkroskops	106
Stroncija savienojumi	231	Uzsodrējums	116, 120
Struktūras formulas	33	Vada pola uzzināšana	60
Sublimāts	261	Valences jēdziens	32
Sudraba savienojumi	271, 272	— elektroni	66
— spīde	271	Vanādija savienojumi	290, 291
Sulfācija reakcijas	188	Vara (II)-savienojumi	268
Sulfīdi	184	— (I)-savienojumi	267
Sulfidona reakcijas	184	Vernera koordinācijas teorija	99
Sulfīcija reakcijas	186	Veselo skaitļu likums	24
Sulfo-antimonāti	281	— tilpumu likums	28
— -antimonīti	279	Vienas skābes apmaiņa pret otru	131
— -arsenāti	285	Vīnskābe	164
— -aurāti	293	Violetais (sarkanais) fosfors	209
— -molibdati	288	Viterīts	233
— -sāļi	285	Volframa savienojumi	289, 290
— -vanadāti	291	Vulfenīts	288
— -volframāti	290	Zelta trichlorīds	292
Svina savienojumi	257—259	— reakcijas	292
Šelīts	289	— savienojumi	291, 292

Elementu periodiskā sistēma, sakārtota grupās, rindās un periodos

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
1													1 H 1,008				2 He 4,00
2	3 Li 6,94		4 Be 9,02		5 B 10,82		6 C 12,00		7 N 14,01		8 O 16,000		9 F 19,00				10 Ne 20,18
3	11 Na 23,00		12 Mg 24,32		13 Al 26,97		14 Si 28,06		15 P 31,00		16 S 32,06		17 Cl 35,46				18 Ar 39,94
4	19 K 39,10		20 Ca 40,07		21 Sc 45,10		22 Ti 47,90		23 V 50,95		24 Cr 52,01		25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,94		28 Ni 58,69
5	29 Cu 63,57		30 Zn 65,38		31 Ga 69,72		32 Ge 72,60		33 As 74,93		34 Se 79,0		35 Br 79,92				36 Kr 83,7
6	37 Rb 85,45		38 Sr 87,63		39 Y 88,93		40 Zr 91,22		41 Nb 92,9		42 Mo 96,0		43 Ma 93(?)	44 Ru 101,7	44 Rh 102,9		46 Pd 106,7
7	47 Ag 107,88		48 Cd 112,4		49 In 114,8		50 Sn 118,7		51 Sb 121,8		52 Te 127,6		53 J 126,9				54 X 131,3
8	55 Cs 132,8		56 Ba 137,4		57 La ↑*) 138,9 ↓		72 Hf 178,6		73 Ta 181,0		74 W 184,0		75 Rh 186,3	76 Os 191,5	77 Ir 193,1		78 Pt 195,2
9	79 Au 197,2		80 Hg 200,6		81 Tl 204,4		82 Pb 207,2		83 Bi 209,0		84 Po 210(?)		85 —				86 Rn 222
10	87 —		88 Ra 226,0		89 Ac 227(?)		90 Th 232,1		91 Pa 231(?)		92 U 238,1						

*) ↑ 58—71 retzemju elementi, kam tabulā nav vietas

