

I E V A D S
KVALITĀTĪVĀ ĶĪMISKĀ
ANALIZĒ

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

Prof. **A. Kešāns**

Trešais pārlabots un paplašināts izdevums

ŠĀ DARBA OTRAIS IESPIEDUMS 1940. G. BIJA
UZŅEMTS „LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTES
MĀCĪBAS GRĀMATU SERIJĀ“ KĀ I. NUMURS.
TAGAD TĀ TREŠAIS IESPIEDUMS IETILPINĀTS
1937. G. IESĀKTAJĀ „LATVIJAS UNIVERSITĀTES
MĀCĪBAS GRĀMATU SERIJĀ“ AR TEKOŠO NUMURU.



A1V Nr. II/00240 Metiens 2000 Papirs
Grafisko materiālu un papīru centrāles 73 × 103
Iespiesta Stadtdruckerei, Rīgā, Blaumaņa
iela 10. Brošēta sietuvē Era. Izd. 1943. g. XI.
G. 6869 P. 5429

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 šīs 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, fizikālās 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 III izdevumā esmu centies novērst II izdevumā novērotās kļūdas un nepilnības. Tekstu vietām esmu papildinājis. No jauna ir nākuši klāt nodaļumi par dipolmomentu un elektrisko sprieguma rindu. Pie sēra, fosfora un alumīnija ir palielināts apskatīto savienojumu skaits.

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, 1940., II 1942.
8. Fr. Feigl, Qualit. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 1935.
9. G. Kramer, Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. 1937.

Autors

Rīgā, 1943. g. februārī.

Satura rādītājs

Teorētiskā daļa

Lp. p.
9—13

- I. Ievads** 9—13
1. §. Vielu īpašības. Materija. 2. §. Vielu dalamības robeža. Molekula. 3. §. Materijas neuzturības likums. 4. §. Enerģijas veidi. Ķīmiskā enerģija. Enerģijas neuzturības likums. 5. §. Materijas un enerģijas īpašības. Enerģijas izklišanas likums.
- II. Vieles 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. §. Eksotermas un endotermas reakcijas. 12. §. Mehanisks maisījums un ķīmiskais savienojums. 13. §. Analīze un sintēze. Saliktas vielas un elementi. 14. §. Allotropija. 15. §. Ķīmiski simboli un nolīdzinājumi. 16. §. Veselo skaitļu likums.
- IV. Ķīmiskās vienības** 25—35
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. Gramekvivalents. 23. §. Elektroķīmiskais gramekvivalents. 24. §. Elementu vērtības. 25. §. Ķīmisko savienojumu formulas.
- V. Atomsvara un molekulsvara noteikšanas principi** 35—44
26. §. Dilonģa un Pti likums. 27. §. Osmotiskais spiediens. 28. §. Molekulsvara noteikšana. 29. §. Vielas sastāva aplēšana. 30. §. Vielas sastāva noteikšana. 31. §. Formulas atrašana.
- VI. Parādības ūdens šķīdumos** 44—62
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** 62—73
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** 73—81
56. §. Oksidēšanas un reducēšanas jēdziens. 57. §. Status nascendi. 58. §. Oksidētāji. 59. §. Reducētāji. 60. §. Oksidēšanas un reducēšanas nolīdzinājumu sastādīšana. 61. §. Oksidētāju un reducētāju jonu reakciju shēmas. 62. §. Elektroķīmiskā sprieguma rinda.

- IX. Ķīmiskais līdzsvars** 81—99
 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' iōnu koncentrācijas pamazināšana. 72. §. Buferu šķīdumi. 73. §. Šķīdības jeb iōnu 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** 99—105
 83. §. Pirmās pakāpes savienojumi. 84. §. Augstākās pakāpes savienojumi. 85. §. Vernera koordinācijas teorija. 86. §. Koordinācijas skaitlis. 87. §. Kompl. savienojumi un divkāršas sāļi.
- XI. Vielas kolloīdais stāvoklis** 106—108
 88. §. Kolloīdā stāvokļa raksturojums. 89. §. Dažas kolloīdo šķīdumu īpašības.
- XII. Nōmenklatūra** 109—112
 90. §. Binārie savienojumi. Peroksīdi. Skābes. Pārskābes un peroksiskābes. Anīōnu, katiōnu un kompleksu nosaukumi.

Kvalitatīvā analīze

- I. Priekšmēģinājumi** 113—123
 91. §. Priekšmēģinājumu raksturojums. 92. §. Bunzena deglis. 93. §. Pūšamā caurule. 94. §. Karsēšana stobriņā. 95. §. Reducēšana uz ogle. 96. §. Anīōnu reducēšana. Heparreakcija. 97. §. Krāsainas pērles pagatavošana. 98. §. Mēģinājumi ar tumšas liesmas nokrāsošanu. 99. §. Uzsodrējums uz porcelāna bļodiņas. 100. §. Sakausējums ar sodu un salpetri. 101. §. Apstrādāšana ar sērskābi un nātrija hidroksīdu.
- II. Vielas sagatavošana analīzei slapjā ceļā** 124—129
 102. §. Vispārēji aizrādījumi. 103. §. Sasmalcināšana. 104. §. Šķīdināšana. 105. §. Nešķīstošu savienojumu sadalīšana. 106. §. Reducēšana ar Hempel'a paņēmienu. 107. §. Metallu un to sakausējumu šķīdināšana. 108. §. Skābes iztvaicēšana. 109. §. Izkūpināšana ar konc. sērskābi. 110. §. Traucētājas vielas.
- III. Analīze slapjā ceļā** 129—132
 111. §. Nogulsnešana. 112. §. Nogulsnešana ar H_2S . 113. §. Reducēšana analīzes gaitā. 114. §. Filtrēšana. 115. §. Nogulšņu izmazgāšana. 116. §. Nogulšņu noņemšana no filtra. 117. §. Nogulšņu šķīdināšana. 118. §. Vienas skābes apmaiņa pret otru.
- IV. Katiōnu analīze** 132—149
 119. §. Katiōnu iedalīšana grupās. 120. §. I grupa. Traucējumi un sarežģījumi I grupā. 121. §. II grupa. 122. §. Apakšgrupu atdalī-

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

V. Aniōnu analīze 149—153

128. §. Vispārējie aizrādījumi. Novārījums ar sodu. 129. §. Aniōnu iedalīšana grupās. 130. §. Dažas aniōnu atdalīšanas schēmas.

VI. Mikroķīmiskās reakcijas 153—156

131. §. Mikroķīmisko reakciju tipi. 132. §. Mikroreakciju jūtība. 133. §. Mikroķīmiskās operācijas.

Elementu īpašības un iōnu reakcijas

I. Nemetalli 156—224

134. §. Nemetallu raksturojums. 135. §. Skābeklis. 136. §. Ozons. 137. §. Ūdeņraža peroksīds. 138. §. Hidroksilīons. 139. §. Ūdeņradis. 140. §. Hidrīdi. 141. §. Ūdeņraža iōns. 142. §. Oglekļa allotropiskie veidi. 143. §. Oglekļa (II)-oksīds. 144. §. Oglekļa dioksīds. 145. §. Oglskābe. 146. §. Etiķskābe. 147. §. Skābeņskābe. 148. Vīnskābe. 149. §. Cianūdeņraža skābe. 150. §. Dicians. 151. §. Vienkāršie cianīdi. 152. §. Kompleksie cianīdi. 153. §. Cianīdona reakcijas. 154. §. Rodanūdeņraža skābe. 155. §. Ferrocianūdeņraža skābe. 156. §. Ferrocianīdona reakcijas. 157. §. Ferricianūdeņraža skābe. 158. §. Slāpēklis. 159. §. Ammonjaks. 160. §. Hidroksilamīns. 161. §. Hidrazīns. 162. §. Slāpēkļūdeņraža skābe un azīdīons. 163. §. Slāpēkļa (I)-oksīds. 164. §. Slāpēkļa (II)-oksīds. 165. §. Slāpēkļa (III)-oksīds. 166. §. Slāpēkļa dioksīds un tetroksīds. 167. §. Slāpēkļa pentoksīds. 168. §. Slāpēkļskābe un nitritīons. 169. §. Slāpēkļskābes īpašības. 170. §. Pseidoskābe un īstā skābe. 171. §. Slāpēkļskābes iegūšana. 172. §. Slāpēkļskābes ķīmiskā daba. 173. §. Autokatalīze. 174. §. Nitrātiōna reakcijas. 175. §. Sērs un tā īpašības. 176. §. Sērūdeņradis. 177. §. Sēra dioksīds. 178. §. Sērpaskābe un sulfitīons. 179. §. Sēra trioksīds. 180. §. Sērskābe un peroksīsērskābe. 181. §. Sulfātiōna reakcijas. 182. §. Tiosulfātiōns. 183. §. Halogenu raksturojums. 184. §. Fluors. 185. §. Fluorūdeņradis. 186. §. Fluoriōna reakcijas. 187. §. Hlōrs. 188. §. Hlōrūdeņradis. 189. §. Hlōriōna reakcijas. 190. §. Hlōra oksīdi un skābes. 191. §. Hlōra monoksīds un chlōrāpskābe. 192. §. Hipochloritiōna reakcijas. 193. §. Hlōrdioksīds. 194. §. Hlōrāti un chlōrskābe. 195. §. Hlōrātiōna reakcija. 196. §. Perchlōrāti un chlōrpārskābe. 197. §. Hlōrheptoksīds. 198. §. Perchlōrātiōna reakcijas. 199. §. Broms. 200. §. Bromūdeņradis. 201. §. Broma savienojumi ar skābekli. 202. §. Bromātiōna reakcijas. 203. §. Jōds. 204. §. Jōdūdeņradis. 205. §. Mikroķīmiska Cl', Br' un J' pierādīšana. 206. §. Jōda savienojumi ar skābekli. 207. §. Jōdātiōna reakcijas. 208. §. Jōdpārskābe un perjōdāti. 209. §. Fosfors. Allotropie veidi. 210. §. Fosfora savienojumi ar ūdeņradi un chlōru. 211. §. Fosfora oksīdi. 212. §. Fosfora skābes. 213. §. Fosfātiōna reakcijas. 214. §. Bors. 215. §. Bora trioksīds, bor-

skābe un tās esteri. 210. §. Borskābes un borātu reakcijas. 217. §. Silīcijs. 218. §. Silīcija dioksīds. Ūdeņsstikls. 219. §. Silīcijskābe. Heksafluorsilījskābe. Silīcija tetrafluorīds. 220. §. Fluorsilīkātiōna reakcijas. 221. §. Silīkātu uzslēgšana. 222. §. Silīkātu un silīcijskābes reakcijas.

II. Metalli

224—299

223. §. Vispārīgās īpašības. 224. §. Sārmu metālu raksturojums. 225. §. Litijs. 226. §. Nātrijs. 227. §. Nātrija reakcijas. 228. §. Kalcijs. 229. §. Kalija reakcijas. 230. §. Sārmzemju metāli. 231. §. Magnēzijs. 232. §. Magnēzija reakcijas. 233. §. Kalcijs. 234. §. Kalcija reakcijas. 235. §. Stroncijs. Reakcijas. 236. §. Barijs. 237. §. Barija reakcijas. 238. §. Alumīnijs un tā savienojumi. 239. §. Alumīnija reakcijas. 240. §. Chrōms. 241. §. Chrōma oksīds un hidroksīds. 242. §. Chrōmāti un dichrōmāti. Chrōmskābes anhidrīds. 243. §. Peroksichrōmāti. 244. §. Chrōma reakcijas. 245. §. Dzelzs. 246. §. Dzelzs oksīdi un hidroksīdi. 247. §. Sālis. 248. §. Ferroīdņa un ferriīdņa reakcijas. 249. §. Kobalts. 250. §. Kobalta reakcijas. 251. §. Niķelis. 252. §. Niķeļa reakcijas. 253. §. Mangāns. 254. §. Divvērtīgā mangāna savienojumi. 255. §. Trīsvērtīgā mangāna savienojumi. 256. §. Četrvērtīgā mangāna savienojumi. 257. §. Sešvērtīgā mangāna savienojumi. 258. §. Septiņvērtīgā mangāna savienojumi. 259. §. Mangāna 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. §. Merkuroīdņa un merkuriīdņa 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. §. Stannoīdņa un stanniīdņa reakcijas. 284. §. Antimons. 285. §. Negātīvi trīsvērtīgā antimona savienojumi. 286. §. Trīsvērtīgā antimona savienojumi. 287. §. Piecvērtīgā antimona savienojumi. 288. §. Antimona reakcijas. 289. §. Arsēns. 290. §. Negātīvi trīsvērtīgā arsēna savienojumi 291. §. Pozitīvi trīsvērtīgā arsēna savienojumi. 292. §. Piecvērtīgā arsēna savienojumi. 293. §. Skābi un baziski sulfīdi. 294. §. Arsēna reakcijas. 295. §. Molibdēns. 296. §. Volframs. 297. §. Vanādijs. 298. §. Zelts. Trīsvērtīgā zelta savienojumi. 299. §. Zelta reakcijas. 300. §. Platīns 301. §. Titāns.

Alfabētisks saturs rādītājs 301—307

Elementu periodiskā sistēma (tabula) 308

Pirmā daļa.

Teorētiskā 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 sistēma un forma, kuņā viela kristalizējas, krāsa, smaka, garža, attiecības pret citām vielām u. c.

Visas vielas kopā apzīmē ar vārdu *materija*.

Vielu dalamības robeža. Molekula.

2. §. Vielas sadalīšanas pakāpe, piem., graudu lielums, nav tās raksturīga īpašība, jo šo īpašību var pielikt vai atņemt. Tādēļ vielas mehāniskā sadalīšana neietekmē tās raksturīgās īpašības. Vārāmās sāls sāļā garža piemīt tiklab lielam, vairāk kilogramu smagam gabalam, kā arī sīkam 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 sašpiest. 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, garša, 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 vārāmās sāls molekulas, piem., ar elektrolīzi, dabū gāzi chlōru un metālu nātriju, kas nemaz nav līdzīgi sāļi, no kurās 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 gaŗu gabalu. Vienā kubikcentimetrā jebkurās 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 pievienošanas 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 izkļūst? Un otrādi: vai siltums (enerģija), pievienojoties materijai, nepalielina tās daudzumu? Par materijas daudzumu spriež pēc tās svāra (masas), tādēļ šo jautājumu mēģināja atrisināt ar svāriem un svārsānu. Krievu ķīmiķis Lomonosovs laikmetā no 1756.—1760. g., franču ķīmiķis Lavuazjē (Lavoisier) no 1770.—1789. g. un vēlākā laikā Landolts no 1890.—1907. g. u. c. ar mēģinājumiem pierādīja, ka izejvielās ņemtais svārs svārsānas kļūdas robežās vienmēr ir atrodams iegūto vielu svārā. Landolta svārsānas 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 materiijas 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 klāt. Tomēr praktiskām vajadzībām, piem., ķīmiskai analīzei, arī svēršanas kļūdu robežās pierādītais materiijas nezudības likums ir bezgalīgi svarīgs.

Ķīmiskās reakcijās materiija neiet zudumā un nerodas arī klāt. Izejvielās ņemtais materiijas daudzums vienmēr pilnīgi ir atrodams reakcijas produktos.

Enerģijas veidi. Ķīmiskā enerģija. Enerģijas nezudības likums.

4. §. Kā materiija ir visu vielu kopējais apzīmējums, tā enerģija ir visu enerģijas veidu kopējais apzīmējums. Pazīstamākie enerģijas veidi ir: siltums, gaismā, mehāniskā enerģija, ķīmiskā enerģija u. c. Ķīmiskā enerģija ir potenciālās enerģijas veids, kas atrodams visās vielās, kas reaģējot un pārvēršamās 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 materiijai no ārienes. Piem., koksne (cellulōza) 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 pārdod 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, pārvēršamies viens otrā, pārvēršas noteiktās daudzumu attiecībās. Tādēļ jāsecina, ka enerģija nevar rasties no nekā un nevar iznikt. 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 Ņ ū t o n a (Newton) 17. g. s. atrastais gravitācijas likums, pēc kura 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 enerģētiskā: svars, nokrāsa, temperatūra, ķīmiskā enerģija u. c. īpašības nojaušamas tikai no kādas enerģētiskās 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 kāds neraksturīga īpašība, piem., viela no siltuma pievadīšanas 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 atšķiras 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 rodas, pieaug, noveco un nomirst. Ūdeņi tek no kalna lejā. Malka un citas degvielas sadeg ugunī vai citādi oksidējas. Metalli korrodējas (sarūs) u. t. t. Neviens no šām parādībām nekad nenorīt 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 ta izklist, 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 izklišanu. Ja arī kādā procesā enerģija tiek uzkrāta, tad šī uzkrājamā enerģija nāk no kāda cita procesa, kur enerģija izklist lielākā daudzumā, nekā pirmajā vietā tiek uzkrāta, tā kā kopsummā pārsvarā ir izklišanas process. Visi enerģijas veidi, arī ķīmiskā enerģija, pārveidodamies un slīdēdami no augstāka potenciāla uz zemāku, pārveido arī vielas, ar kuŗām 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 izklist 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 — ūdeni, ogļskābes gāzi un brīvu slāpēkli. 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, izklist. Enerģijas kopdaudzums gan ir pastāvīgs, bet pati enerģija laika maiņā izklist, kļūst mazvērtīga. Tā enerģijas izklišanas likums noteic visa neatvairāmo likteni.

Enerģijas izklišanas likumu pirmais formulēja lords Kelvin's (to-reiz 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, kuŗā molekulas var atstāt savu vietu, slīdēt viena gar otru, pārvietoties. Tā ir vielas kuššanas temperatūra. Latentais jeb apslēptais kuša-

nas siltums, kas vielai jāpievada, lai tā no cieta agregātveida pārietu šķidrā ar tādu pašu temperāturu, 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 šķidruma pievilksanas 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 vielās 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. Ūdens pie 100° , pārejot gāzveidīgā stāvoklī zem ārējā atmosfāras spiediena, palielina savu tilpumu gandrīz 1700 reiz. Tādēļ molekulu savstarpējie pievilksanās 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. Daudz vēlāk, 1802. g., franču ķīmiķis Ge-Lisaks (Gay-Lussac) atrada 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 krītoties 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 , temperātūra t_1 un spiediens P_1 , un jaunos apstākļos tā paša gāzes daudzuma tilpums ir V_2 , temperātūra t_2 un spiediens P_2 , tad sakarību starp šiem lielumiem var atrast šādā kārtā. Pieņemot, ka spiediens nemainās, bet mainās tik temperātūra 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 temperātūrā t_2 mainītos spiediens no P_1 uz P_2 , tad tilpums V_x pārvērstos par V_2 pēc Boila-Mariota likuma:

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

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, tātad tā ir viszemākā iespējamā temperatūra. Visas temperatūras, ja tās skaita no absolūtās nulles, iznāk pozitīvas. Otra jaunās skālas priekšrocība ir tā, ka gāzes nolīdzinājumu formulas, ja tanīs parastās temperatūras vietā liek absolūto, iznāk ļoti vienkāršas. Ikkatru temperatūru pēc parastās skālas var pārvērst par absolūto, pieskaitot 273. Temperatūra t_1 un t_2 pēc absolūtās skālas ir $273 + t_1 = T_1$ un $273 + t_2 = T_2$. Ieliekot gāzes nolīdzinājumā parastās temperatūras vietā absolūto, dabū:

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

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

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

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

P, V un T te ir gāzes stāvokļam atbilstošie spiediens, tilpums un absolūtā temperātūra, bet R ir t. s. gāzes konstanta, kuŗas skaitliskā nozīme ir atkarīga no vienībām, kādās izteic P, V un T. (36*). Parasti R attiecinā 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 kāds 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°.

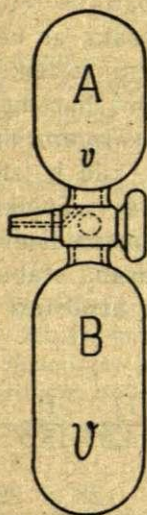
Daltona likums.

8. §. Ja kādā slēgtā telpā kopā atrodas vairākas gāzveidīgas vielas, 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. Maisījumā 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. Izūcot 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 A. 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 parcelālā spiediena:

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

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

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

Kopējais maisījuma spiediens ir abu parciālo spiedienu kopsumma 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 jonosaka 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 slid 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 nolasiņumi dažreiz ir jākorrigē.

Korrektūras.

9. §. Barometra korrektūra. 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 jākorrigē. Barometriem ar iedaļām uz stikla korrektūras ņemamas no sekojošās tabulas, a t v e l k o t tās no nolasītā spiediena.

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

Līmeņa starpības korektūra vajadzīga tikai tad, kad stobru, kuņā 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 svara dzīvsudraba staba, kuņā augstumu atrod, dalot ūdens staba augstumu milimetros ar 13,6 (dzīvsudraba īpatnējo svaru).

Uzdevumi. Atrast eudiometrā virs ūdens sakrātā slāpēkļa svaru, ja nolasītais barometra spiediens pie $t^0=22^0$ ir 753,7 mm, slāpēkļa 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°	2,9 mm
Piesātināta ūdens tvaika spiediens pie 22°	19,8 mm
Līmeņa starpība: 36:13,6=	2,6 mm
Visas korektūras kopā	25,3 mm

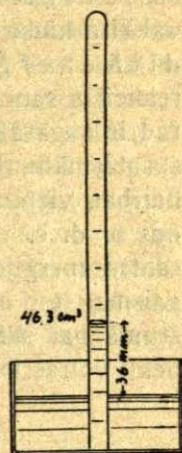
Šī korektūru summa atvelkama no nolasītā spiediena: 753,7—25,3=728,4 mm. Tāds ir parciālais slāpēkļa spiediens. Nolasītais N₂ tilpums jāpieved normāliem apstākļiem (0° un 760 mm). To var izdarīt pēc Boila-Mariota un Ge-Lisaka likumiem:

$$V_1 = 46,3 \text{ cm}^3 \quad P_1 = 728,4 \text{ mm}; \quad T_1 = 273 + 22^0 = 295^0;$$

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

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

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



3. zīm.

Avogadro likums (hipoteze).

10. §. Itālietis A m a d e o A v o g a d r o 1811. g. izteica apgalvojumu, ka visām gāzēm vienādos apstākļos (temperatūra un spiediens) vienādos tilpumos ir vienāds molekulu skaits. Šo hipotēzi 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 kuņā balstās daudzi ķīmijas pamatjēdzieni un skaitļi. Tomēr šo hipotēzi 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 hipotēze.

III. Ķīmiskās parādības

11. §. Eksotermas un endotermas reakcijas. Ja divas vielas viena ar otru ķīmiski iedarbojas, r e a ģ ē, 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 pa daļai pāriet reakcijā iegūtajās vielās, bet otra ķīmiskās enerģijas daļa siltuma veidā izklist. Tad reaģējošās vielas sakarst. Šādas reakcijas, kas norit ar siltuma atdalīšanos, sauc par e k s o t e r m ā m. Daudz mazāk ir tādu reakciju, kas norit ar siltuma vai cita kāda enerģijas veida uzņemšanu. T a d n o ā r i e n e s p i e v a d ī t ā e n e r ģ i j a reakcijas gaitā pārvēršas par ķīmisko enerģiju. Tādas reakcijas sauc par e n d o t e r m ā m. Reakcijas produktos iegūtās vielas tad ir bagātākas ar ķīmisko enerģiju nekā sākumā ņemtās. Kā piemērus eksotermām reakcijām var minēt: dažādu vielu degšanu gaisa skābeklī, barības vielu degšanu cilvēka un kustoņu organismos, metālu oksidēšanos u. d. c. Endotermas 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; slāpēkļa savienošanās ar skābekli voltas loka temperatūrā par slāpēkļa 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 mechaniskā masījumā 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 raksturīgā īpašība ir tā, ka tas šķīst sērogleklī. Ja maisījumu iebēr sērogleklī, izšķīst tikai sērs; dzelzi, kas paliek pāri, filtrējot var atdalīt. Valējā traukā sērogleklis ātri izgaro, paliek pāri sēra kristalli. Tā ar vienkāršiem mechaniskiem līdzekļiem mechanisku 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 sākās ķīmiskā reakcija: maisījums bez tālākas karsēšanas sāk kvēlot (eksotermā 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 ogle, tad skaliņš uzliesmo. Tas rāda, ka stobriņā ir sakrājies skābeklis. Pelēkais uzsodrējums stobriņa augšgalā ir brīvs, metāliskais dzīvsudrabs mazu lodiņu 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 (šķidrā metāls). Dzīvsudraba oksīda sadalīšanās reakcija ir endotermā. 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 sadalīšanas 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, cukurs, ūdens ir saliktas vielas. Tās, kuņas vairs nav iespējamas 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. Ūdeņradis paaugstinātā temperatūrā savienojas ar skābekli, rodas ūdens. Šādu procesu, kad no elementiem vai vispār vienkāršākām vielām rodas komplicētākas, sauc par uzbūvi jeb s i n t e z i. 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 sintēzi. Tāpat par sintēzi 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.

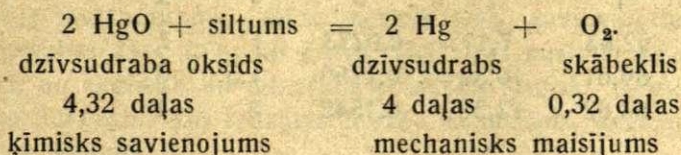
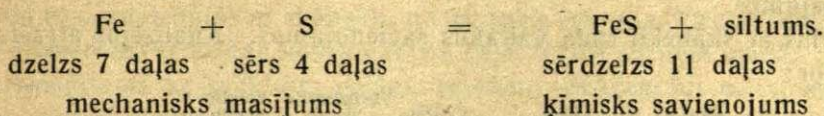
14. §. Allotropija. Arī pamatvielas var ķīmiski pārveidoties, nemaz nesavienojoties ar citiem elementiem. Skābeklis, elektrisko lādiņu vai ultravioletas gaismas ietekmēts, pārvēršas par ozonu. Ozons atšķiras no parastā skābekļa ar smaku, īpatnējo svaru, lielāku ķīmiskās enerģijas daudzumu un citām raksturīgām īpašībām. Un tomēr tas ir tas pats elements skābeklis, jo vielas svārs, ozonam pārvēršoties par skābekli un otrādi, nemainās. Ogleklis pazīstams kā dimants, grafitis 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 sauc par **atomiem** (nedalāmie, sk. 15). Molekulas sastāv no atomiem. Atomiem dažādi sagrupējoties, rodas allotropie veidi.

Sakarā ar to elementiem dod šādu definējumu: par elementiem sauc tādās 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 allotropa 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 (Hidargyrum) 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 svāra vienības visās 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 oksīda un skābekļa molekulas. Brīvi, molekulās nesaistīti atomi sastopami ļoti reti. Metallu molekulas gāzes veidā sastāv no viena atoma, tādēļ nolīdzinājumos metāllus raksta kā atomus, piem., 2 Hg. Turpretī nemetallisko 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% 1	O% 2	O:Pb 3	Vienkāršotie skaitļi 4	Vesēlie skaitļi 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 ceturtais 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 ar pievienoto O atomu skaits būs dažāds. Tā kā visi O atomi ir vienādi, tad dažādos savienojumos viēnam un tam pašam svina daudzumam pievienoto skābekļa atomu svars attieksies savā starpā kā šo atomu skaitļi, t. i. kā veseli skaitļi. Sai 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 vesēlie skaitļi var arī neiznākt mazi, bet ja šai rindā ņem jebkuŗus divus savienojumus, tad tie dod mazu veselus skaitļus, un tas jau pierāda, ka savienojumi, kas rodas no diviem elementiem, veido molekulas ar mazu atomu skaitu. Oglekļa un ūdeņraža savienojumi, kuŗu 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 ķīmiskā tieksme jeb afinitāte. Ķīmiskās tieksmes cēlonis ir ķīmiskā enerģija, kas elementiem piemīt un kas pa daļai izkļūst, 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 izkļūst siltuma veidā. Skābeklis savienojas arī ar saliktām vielām: metānu, sērūdeņradi u. c., kuņās 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 tā, ka metāns, savienojoties ar skābekli, rada siltumu.

Elementu ķīmiskai tieksmei ir individuāls un selektīvs (izvēles) raksturs. Skābeklis viegli savienojas ar ūdeņradi un arī ar magnēziju, bet magnēzijs 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.

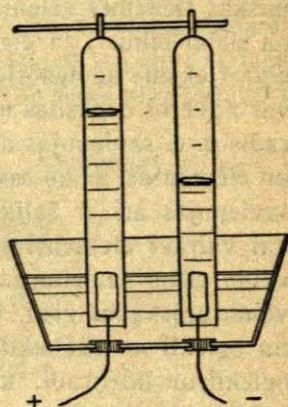
Tādi elementi, kam brīvā veidā piemīt daudz ķīmiskās enerģijas un kam ir liela tieksme savienoties ar citiem elementiem, dabā brīvā veidā nav sastopami, bet tikai savienojumā ar citiem elementiem. Izņēmums ir skābeklis, un tam par cēloni ir divi apstākļi: 1) dabā skābekļa ir tikpat daudz, cik visu pārējo 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 endotermai 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 ūdeni saistīto skābekli un ūdeņradi,

jāpievada enerģija no ārienes (endoterma reakcija). Visizdevīgākais enerģijas veids šīnī 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 skār-diņiem. Elektrodus pievieno akumulātoram 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 sāk atdalīties gāzes burbulīši. Pēc kāda laika pārtrauc strāvu, izlaiž gāzes no stobriņiem un mēģinājumu atkārt. 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.



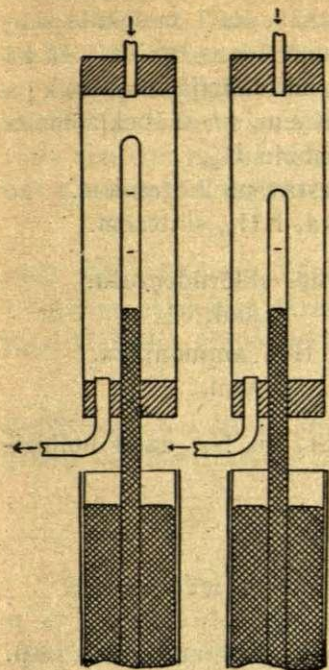
4. zīm.

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 endotermā 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 elektrizējot 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° temperā-



5. zīm. pirms un pēc savienošanās

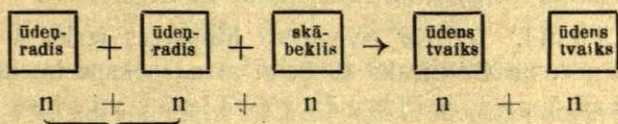
2 tilpuma ūdeņraža un 1 tilpuma skābekļa rodas tikai 2 tilpumi ūdens tvaika.

tūrā ar nolūku, lai reakcijas produkts — ūdens tvaiks — būtu gāzes veida, jo tad varētu lietot Avogadro hipotēzi reakcijas izpratnei. Ūdeņradis ar skābekli 100° temperatūrā vēl nesavienojas. Maisījumu aizdedzina ar elektrisku dzirksteli, kuņai 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 sļūteni 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 izkļūst 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 $\frac{1}{8}$ 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 mēriti vienādos ārējos 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.

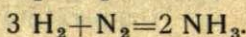
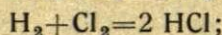
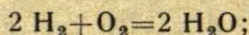
Izdalot nolidzinājuma abas puses ar n , dabū, ka 2 mol. ūdeņraža + + 1 mol. skābekļa rada 2 mol. ūdens tvaika. Iznāk, ka 1 molekula skābekļa, savienodamās ar 2 mol. ūdeņraža, rada 2 mol. ūdens tvaika. Tā kā skābeklis ir $k a t r ā$ ūdens tvaika molekulā, iznāk, ka reakcijā $s k ā b e k ļ a m o l e k u l a d a l ā s d i v i d a ļ ā s$. Tādēļ jāpieņem, ka skābekļa molekula sastāv no 2 atomiem un apzīmējama ar simbolu O_2 .

Arī ūdeņraža, chlōra un slāpēkļa molekulas sastāv no 2 atomiem. To var pierādīt ar chlōrūdeņraža, HCl , un ammonjaka, NH_3 , sintezēm.

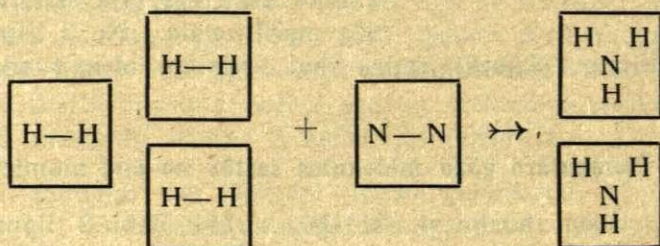
1 tilp. ūdeņraža + 1 tilp. chlōra dod 2 tilp. chlōrūdeņraža.
1 mol. 1 mol. 2 mol.

3 tilp. ūdeņraža + 1 tilp. slāpēkļa dod 2 tilp. ammonjaka.
3 mol. 1 mol. 2 mol.

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



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



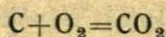
3 tilp. ūdeņraža + 1 tilp. slāpēkļa \rightsquigarrow 2 tilp. ammonjaka.

Tāpat no 2 atomiem sastāv arī broma un jōda 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 $c e l g ā z ē m$, kam pavisam maz ķīmiskās enerģijas, molekulas sastāv no viena atoma.

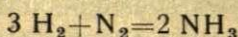
Secinājumi. 1) No Avogadro hipotēzes izriet veselo tilpumu likums, ko Ge-Lisaks 1808. g. atrada eksperimentālā ceļā: ja kādā ķīmiskā reakcijā gāzveidīgās vielas rodas vai zūd, tad šo gāzveidīgo vielu tilpumi attiecas savā starpā kā mazi veseli skaitļi. Ūdens sintezē gāzveidīgo vielu

tilpumu attieksmes ir 2:1:2, chlōrūdeņraža sintezē 1:1:2, amonjaka sintezē 3:1:2. Nav zināms 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, nolīdzinājumā 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 ogļskābes gāzes. Tilpumi pirms un pēc reakcijas, protams, mērijami vienādos ārējos apstākļos. Tāpat nolīdzinājumā



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

Molekulvars un atomvars.

20. §. Skaitļi, kas izteic atomvaru, molekulvaru, ekvivalentvaru u. c. ķīmiskās vienības, ir atvasināti no svara un tilpuma attieksmēm, kādās savienojas ūdeņradis ar skābekli. Ķīmiski tīrs ūdens satur 11,19% H un 88,81% O. No ūdens sintezes (19) ir zināms, ka ūdens molekulā 2 atomi ūdeņraža ir savienoti ar 1 atomu skābekļa. Ūdeni saistītā

$$\frac{\text{skābekļa svars}}{\text{ūdeņraža svars}} = \frac{O}{2H} = \frac{88,81}{11,19}$$

Pārveidojot šo proporciju dabū:

$$\frac{O}{H} = \frac{2 \cdot 88,81}{11,19} = \frac{15,87}{1,00}$$

No pēdējās attieksmes ir redzams, ka skābekļa atoms ir 15,87 reiz smagāks par ūdeņraža atomu.

Līdzīgs, bet mazāk precīzus skaitļus dabū, salīdzinot skābekļa un ūdeņraža litra svarus. Tad skaitļi iznāk aptuveni tādēļ, ka reālās gāzes pilnīgi neseko gāzu likumiem (7). 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 slāpēkļa

chlōra 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 *a t o m s v a r i e m*. Cik patiesībā sveŗ absolūtās svāra vienībās pats bezgalīgi mazais atoms, tas šos skaitļus atrodot nemaz nav jāzina.

Agrāk elementu atomus salīdzināja ar ūdeņraŗa atomu, pieņemot to, kā vismazāko, līdzīgu 1. Relatīvie atomsvāri daudziem elementiem tad iznāca daļu skaitļi: skābeklim 15,87, slāpēklim 13,9, ogleklim 11,9 u. t. t. Tagad pieņem skābekļa atomsvāru 16,000; tad ūdeņradim iznāk atomsvārs 1,008, jo $15,87:1=16,000:1,008$. Slāpēklim iznāk vesels skaitlis 14, ogleklim 12; daudziem citiem elementiem arī iznāk veseli skaitļi daļu skaitļu vietā. 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 atomā.

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, ūdeņraŗa, 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 jebkuŗas gāzes normālos apstākļos satur $27 \cdot 10^{18}$ (27 triljoni) molekulu. Praktiskām vajadzībām ir pieņemtas citas daudzuma vienības: *g r a m a t o m s* un *g r a m m o l e k u l a*.

Par gramatomu sauc tādu elementa daudzumu, kas satur tik daudz gramu, cik vienību ir elementa atomsvārā. 1 gramatoms ūdeņraŗa ir 1,008 g, skābekļa — 16 g, chlōra — 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 ūdeņraŗa, 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 saisināti sauc arī par molu. Vēl lieto daudzuma vienības grami ņonu (iōna svars 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 (=½ gramatoma). Ja ūdeni sintezējot ņemtu vairāk ūdeņraža, tad ūdeņradis paliktu pāri, ja ņemtu vairāk skābekļa, tad tas paliktu pāri. Arī visām citām vielām atsevišķu elementu svāru 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 chlōra, 79,92 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 chlōra 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 natrija, 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 ķīmiskā 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 ampērs, 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 natrija, 39,1 g kalija, 36,46 g chlōra u. t. t. Tādēļ no elektroķīmiskā viedokļa par gramekvivalentu sauc to vielas daudzumu, kas atdalās pie elktrodiem (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 apstākļis, ka 1 gramekvivalenta atbrīvošanai, vienalga no kāda savienojuma, vienmēr vajadzīgi 96500 kuloni jeb ampērsekundes. Viena elektriskās enerģijas komponente — strāvas stiprums (ampēri) \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 jebkuŗas 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 $6,02 \cdot 10^{23}$ atomu. Lai dabūtu šo elektrības vienību, kas arī ir nedalāma, tāpat kā atoms, 96500 kuloni jādala ar skaitli $6,02 \cdot 10^{23}$.

Ķīmisko savienojumu formulas.

25. §. Ķīmiskos 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 kalcija hidroksidu. Tādēļ empīriskās 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.

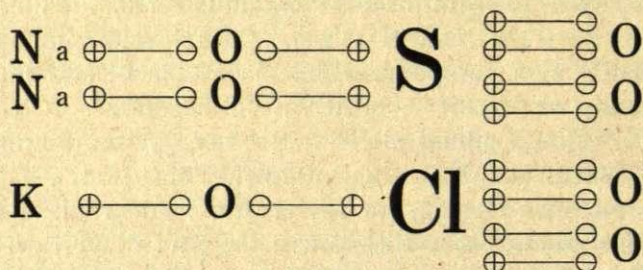
Bet arī racionālajās formulās tikai pa daļai ir redzams, kādā kārtībā atomi ir saistīti viens pie otra un kāda kuŗam ir vērtība. Pilnīgu molekulas uzbūvi rāda *struktūrformulas*. Organiskajā ķīmijā struktūrformulu sastādīšanai ņem par pamatu oglekļa atoma četrvērtību, tuvāk nešķirojot, kādas šīs vērtības 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, ka savienojumā ūdeņradis vienmēr ir pozitīvi vienvērtīgs atoms, skābeklis parasti 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. Chlōrūdeņradī, HCl , chlōra 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 po-

zīti vienvērtīgi ūdeņraža atomi. Kalcija oksidā, CaO, kalcijs ir pozitīvi divvērtīgs, jo tas atrodas savienojumā ar negatīvi divvērtīgu skābekli. Slāpēkļa trioksidā, N_2O_3 , abi slāpēkļa 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 atsveŗ 6 pozitīvās vērtības pie 2 slāpēkļa 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 aizstājuši 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 chlōratā, $KClO_3$, kaliji ir pozitīvi vienvērtīgs, jo savienojums cēlies no chlōrskābes, $HClO_3$, 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 chlōra pozitīvās vērtības.

Kad izzināta visu molekulā ietilpstošo atomu vērtības, var stāties pie struktūras formulas sastādīšanas. Iesāk ar centrālo atomu. Na_2SO_4 formulā sērs ir pozitīvi sešvērtīgs. Ap sēra simbolu savelk 6 svītras, kas katra simbolizē viena pozitīvā lādiņa pievilkšanās 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 jāparedz 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 vērtības 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 tioantimonātā, 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 paņēmieni tomēr nevar sastādīt struktūras formulas vielām, kam ir kompleksa uzbūve, piem., ammonija chlōrīdam, NH_4Cl . (Sk. 87).

V. Atomsvara un molekulsvara noteikšanas principi

26. §. Dilonga un Pti (Dulong un Petit) likums. Dilongs 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. Dilongs un Pti domājuši īpatnējo siltumu starp 0° un 100° .

Tomēr arī aptuvena atomsvara zināšana elementiem ar lielu atomsvaru — metalliem — ir ļoti svarīga. Īstoto atomsvaru tad var aplēst no ekvivalentu skaita, 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 ekvivalentu skaitu, 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. Chlōra gramekvivalents 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 gramekvivalents, atrod $x = 107,88$ g. Dalot $114,5: 107,88 \approx 1$, atrod, ka 1 gramatomā Ag ir 1 gramekvivalents. Tādēļ Ag atomsvars ir 107,88.

Alvas īpatnējais siltums ir 0,0535 cal/g. Aptuvenais atomsvars ir $6,4: 0,0535 = 119,6$. Alvas ekvivalentu skaitu atrod no SnO_2 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 $\frac{119,6}{29,23} \approx 4$ gramekvivalenti. Īstais alvas atomsvars ir $4 \times 29,675 = 118,7$.

Molekulsvaru gāzveidīgām un viegli gaistošām vielām var noteikt uz Avogadro hipotezes 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 izmēri to tilpumu, kādu šīs vielas daudzums ieņem gāzveidīgā stāvoklī. No šiem datiem tad aplēs gāzveidīgās vielas litra svaru normālos apstākļos. Tas apstākļos, 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 grammolekulas tilpums tad būtu attiecīgi lielāks.

Grammolekulas tilpums vienādos ārējos apstākļos visām gāzēm ir vienāds. Tas izriet no Avogadro hipotezes. 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 g : 1,429 g = 22,394 (litri). Ūdeņraža grammolekula ir 2,016 g, litra svārs 0,08987 g, grammolekulas tilpums 2,016 g : 0,08987 g = 22,432 (litri). Slāpekļa grammolekula ir 28,02 g, litra svārs 1,2505 g, grammolekulas tilpums 28,02 g : 1,2505 g = 22,407 (litri). Caurmērā pieņem par grammolekulas tilpumu mazliet noapaļotu tilpumu **22,4 litri**.

Aptuvenu molekulsvaru gāzveidīgai vielai dabū, ja tās litra svaru normālos apstākļos pareizina ar 22,4.

Piemēri. Ammonjaka litra svārs normālos apstākļos ir 0,771 g. Aptuvenus molekulsvars 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 aptuvenus molekulsvars. Aptuvenus molekulsvarus var korigēt ar aplēstās formulas palīdzību. Sk. 31.

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

Osmōtiskais 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. Robežlinija, kas šķīr abus šķīdumus, ar katru dienu izplūst vairāk un vairāk. Pēc dažām nedēļām abi šķīdumi ir pilnīgi samaisījušies.

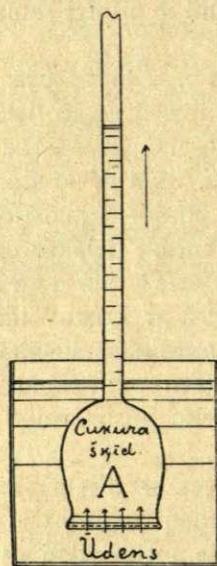
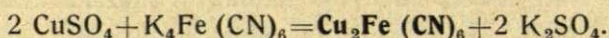
Izskaidro šo parādību ar kinētisko siltumteoriju. Ūdens un CuSO_4 daļiņas atrodas pastāvīgā kustībā. Tās CuSO_4 daļiņas, kas atrodas uz abu šķīdumu robežas, savā kustības gaitā iespraucas starp tīra ūdens daļiņām. Tā kā pievilksnās spēki starp ūdens molekulām un CuSO_4 molekulām ir lielāki nekā starp 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 robežliniju pāriet CuSO_4 šķīdumā, jo pievilksnās 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 šķērssieni. Dialize. Ja robežā starp abiem šķīdumiem atrastos šķērssiena, kuņas poras būtu diezgan lielas, lai caur tām varētu izspiesties cauri visas šķīdumā esošās molekulas, tad difūzijas gala rezultāts būtu tāds pats kā bez šķērssienas, 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 jēlas, 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, kollodija kārtiņa u. c.

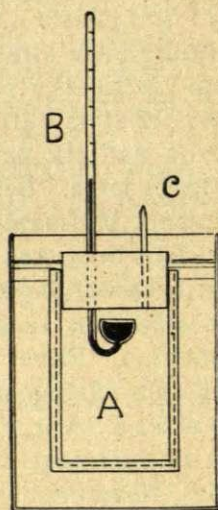
Osmoze. Var pagatavot puscaurlaidīgas plēves ar tik mazām porām, ka tām iet cauri tikai ūdens, bet neiet cauri ūdenī izšķīdušās vielas molekulas. Novērojumi rāda, ka tādā gadījumā difūzija notiek tikai virzienā — no tīra ūdens uz vielas šķīdumu ūdeni. Ūdens molekulas gan izspiežas cauri plēvei un iekļūst šķīdumā, bet pretējā virzienā no šķīduma ūdeni 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 osmōtisko spiedienu.

Traukā A, kuŗa apakšgals ir noslēgts ar puscaurlaidīgu plēvi, bet virsgals nobeidzas ar šauru gaŗu cauruli, atrodas koncentrēts cukura vai citas vielas šķīdums (6. zīm.), Trauks A ir iegremdēts tirā 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 gaŗa, tad līmeņa celšanās beidzot apstājas. Tas notiek tad, kad šķīduma staba spiediens ir vienāds ar osmētisko spiedienu. Šā spiediena precīzai izmērīšanai ir vajadzīgs speciāls aparāts.

Tāds aparāts ir schēmatiski attēlots 7. zīm. Trauks A ir apdedzināts, bet neglazēts mala 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 vaŗa sulfāta šķīdumā. Abas vielas caur lielajām porām difundē viena otrai pretī un sienas vidū, kur tās sastopas, notiek ķīmiskā reakcija:



6. zīm.



7. zīm.

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

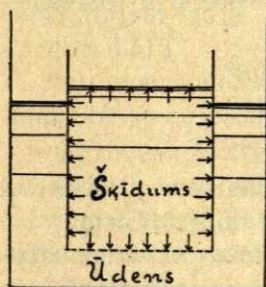
Osmētiskā spiediena noteikšanai trauku A aiztaisa ar stipru aizbāzni, caur kuŗu iet divas caurules. Pa cauruli C traukā iepilda to šķīdumu, kuŗa

osmētisko 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. Osmētiskais 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 osmētisko spiedienu, kas var būt vairāk desmit atmosfairu liels.

Osmētiskā spiediena atkarība no šķīduma koncentrācijas un temperatūras. Osmētiskais spiediens ir proporcionāls šķīduma koncentrācijai, ja nemainās temperatūra. Ja 1 l izšķīdina 10 g cukura, tad pie 0° šķīduma osmētiskais spiediens ir 0,65 atmosfairs; ja izšķīdina 20 g, tad 1,3 atm., 60 g — 3,9 atm. Bet ja izšķīdina 1 litrā 1 grammolekulu jeb 342 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ (cukura formula), tad osmētiskais spiediens ir 22,4 atmosfairs. Te redzams sakars starp osmētisko spiedienu no vienas un Boila-Mariota gāzu likumu no otras puses. 1 grammolekula jebkuŗas 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 atmosfairs.

Temperatūras maiņa arī ietekmē osmētisko spiedienu gluži tāpat kā gāzes spiedienu: ja temperatūra ceļas vai krītas par $1^{\circ}C$, tad osmētiskais 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 osmētiskais spiediens, ja nemainās koncentrācija, ir proporcionāls absolūtai temperatūrai. Tā tad osmētiskais spiediens seko arī Ge-Lisaka likumam.

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



8. zīm.

Osmētiskā 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. Osmētiskais spiediens, atbīdīdams šķīdruma 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 osmētiskajam 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 osmētiskā 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 osmētisko spiedienu 2,39 atm. Kāds ir urīnvielas aptuvenais molekulsvars? Ja temperatūra būtu 0°C , tad osmēt. spiediens būtu — $2,39 \times \frac{273}{293}$ atm. Ja izšķīdināta būtu 1 g mol. (= M g) litrā, tad pie 0° osmēt. 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 osmētiskā 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 osmētisko spiedienu.

Molekulsvara noteikšana pēc sasalšanas punkta depresijas. Tīrs ūdens sasilst 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 izkristalizēšanaos no šķīduma. Tā kā osmētiskais spiediens, kas tiecas palielināt šķīduma tilpumu, ir vērsts tieši preti kristalizācijas spēkam, kuŗš šķīduma tilpumu samazina (atdala tīru šķīdinātāju no šķīduma), tad šķīdumam jāatņem vairāk siltuma, lai sāktos ūdens sasalšana (izkristalizēšanās), nekā tad, kad sasilst 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 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ litrā, sāk sasalt pie	— $0,308^\circ$,
20 g	— $0,616^\circ$,
30 g	— $0,924^\circ$.

Tāda pati proporcionālitate starp izšķīdinātās vielas koncentrāciju un sasalšanas punkta depresiju ir novērojama pie visiem šķīdinātājiem.

Molekulāra 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 šķīdinātājam šī depresija ir raksturīgs lielums: anilīnam tā ir $5,87^\circ$, benzolam $5,12^\circ$, benzofeno-

nam $9,8^\circ$, 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 gram molekula 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, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, tad tāds šķīdums sāk sasalt pie $-0,616^\circ$.

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

Molekulārais viršanas punkta pacēlums. Šķīduma osmētiskais spiediens, kas tiecas palielināt šķīduma tilpumu, pievilk 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 molekularo pacēlumu. Katram šķīdinātājam tas ir raksturīgs lielums: anilīnam $3,69^\circ$, benzolam $2,57^\circ$, ūdenim $0,515^\circ$.

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

Aptuvena molekulsvara noteikšana ar šiem paņēmieniem, kuņu pamatā ir osmētiskais spiediens, ir iespējama tikai tādām vielām, kas ķīmiski nedarbojas 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 atomsvariem un vielas molekulsvara. Molekulsvaru dabū, saskaitot molekulā ietilpstošo atomu atomsvarus. 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, jebkurā 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, pareizinoš 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 acetilēnu, 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 acetilēnam 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.

P i e m ē r s. 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 CO₂ un 0,3982 g H₂O.

Reakcijā $C + O_2 = CO_2$ 12 g oglekļa savienojas ar 32 g skābekļa un dod 44 g oglekšābes gāzes. Tātad 44 g oglekšābes gāzes satur 12 g oglekļa, un katrs cits CO₂ daudzums satur $\frac{12}{44}$ daļas no sava svara oglekļa. Uztvertie 0,4688 g CO₂ satur $0,4688 \times \frac{12}{44}$ g.

oglekļa, kas ir $\frac{0,4688 \times 12 \times 100}{44 \times 0,6458} = 19,80$ % C no sadedzinātā vielas daudzuma. Tāpat

atrod, ka 0,3982 g H₂O satur $0,3982 \times \frac{2,016}{18,016}$ g ūdeņraža, kas ir $\frac{0,3982 \times 2,016 \times 100}{18,016 \times 0,6458} = 6,90$ % H no sadedzinātā vielas daudzuma.

Slāpēkļa satura noteikšanai jāizdara atsevišķa sadedzināšana, uztverot N₂ sevišķā pipetē — azotometrā. Slāpēkli parasti uztver virs KOH šķīduma, kas uzsūc CO₂ gāzi. Ja KOH šķīduma koncentrācija nav zināma, tad nav zināms arī parciālais ūdens tvaika spiediens virs tā. Tādā gadījumā N₂ pārvieto citā bīretē, kur tas atrodas virs tīra ūdens, un nolasa tā tilpumu.

0,1156 g vielas deva 48,7 cm³ N₂ pie $t = 23^{\circ}$ un 756,5 mm nolasītā barometra spiediena. Atņemot barometra temperatūras korektūru 3,0 mm un ūdens tvaika spiedienu 21,0 mm, dabū paša slāpēkļa spiedienu — 732,5 mm. Normālos apstākļos slāpēkļa tilpums būtu $V_0 = 48,7 \times \frac{732,5}{760} \times \frac{273}{296}$ cm³, un tā svars

$$s = V_0 \times 1,2505 \text{ mg} = 48,7 \times 1,2505 \times \frac{732,5}{760} \times \frac{273}{296} = 54,11 \text{ mg} = 0,05414 \text{ g.}$$

Slāpēkļa 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 šīnī daudzumā pēc analīzes datiem atrastos 19,80 g C, 6,90 g H, 46,83 g N un 26,47 g O. Izdalot katru no šiem skaitļiem ar attiecīgā elementa atomsvāru, dabū šā elementa gramatomu (gr. at.) skaitu 100 gramos vielas.

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

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

Tātad 100 gramos vielas atrodas 1,650 gr. at. C, 6,845 gr. at. H, 3,343 gr. at. N un 1,654 gr. at. O. Ja būtu ne 100 g vielas, bet taisni 1 gram-molekula, 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, attieksmēs $1,650: 6,845: 3,343: 1,654 = x: y: z: t$, dala kreisajā pusē visus skaitļus ar vismazāko no tiem, proti ar $1,650$. Tad dabū $1: 4,15: 2,03: 1 = x: y: z: t$. Šis attieksmes 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 teorētisko 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 teorētiskajam skaitlim $60,05$.

2. Kādas šķidrās vielas — benzola — elementāranalīze deva: $92,12\%$ C un $7,90\%$ H. Pārlēsoot 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 formulā ir CH ar teorētisko 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 korrīģētā 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 $x = \frac{78,46}{13,008} \sim 6$. Benzola formula ir C_6H_6 , un teorētiskais 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 izkliet pa visu šķīdinātāju. Novērojumi par osmētisko spiedienu (27) rāda, ka izšķīdinātās vielas molekulas šķīdumā izturas tā, it kā tās būtu gāzveidīgā stāvoklī. Viena no gāzveidīga 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 osmētiskais spiediens ir daudz lielāks, nekā tam vajadzētu būt saskaņā ar izšķīdinātās vielas koncentrāciju (daļiņu skaitu tilpuma vienībā). Sakarā ar nenormāli lielo osmētisko 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 osmētiskā 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 elektrolītiskās disociācijas ūdens šķīdumā.

Elektrolītiskā disociācija.

34. §. Elektrolītiskā 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 elektrostātisko pievilšanās spēku, tad pēc molekulas saskaldīšanās vienai pusei paliek brīvs negatīvs, otram brīvs pozitīvs lādiņš. Šādas elektriski lādētas atomu grupas vai atomus sauc par **iōniem** (t. i. ceļotājiem), jo elektriskā laukā starp diviem elektrodiem iōni virzās pozitīvais uz negatīvo elektrodu jeb katodu, negatīvais uz pozitīvo elektrodu jeb anodu. Tādēļ nosauc pozitīvos iōnus par **katiōniem** (virzās uz katodu), negatīvos par **aniōniem** (virzās uz anodu).

Elektrolītiskās disociācijas cēloņi ir: 1) ūdens molekulu mechaniskā kustība, 2) izšķīdinātās vielas uzbūve, 3) ūdens ārkārtīgi lielā izolēšanas spēja (liela dielektriskā konstanta) un 4) samērā liels

ūdens dipolmoments. Ūdens molekulas mechaniskā kustībā atsitas pret izšķīdušās vielas molekulām. Ja izšķīdušās vielas molekulā ir kāda nestipra vieta, tad no atsitienu molekula var sašķelties. Tādas nestipras saites starp atomiem atrodas skābju, bāžu un sāļu molekulās. Ūdens šķīdumā tās pārtrūkst, un molekula saskaldās divās vai vairākās elektriski lādētās daļās jeb iņnos. Šādu nestipru, viegli pārraujamu saiti sauc par iņnogenu, t. i. iņnu radītāju.

Dielektriskā konstanta. Kad molekula ir saskaldīta un iņni ir radušies, tad tie pretējo lādiņu ietekmē tiecās atkal savienoties par veselu molekulu. Šo atkalsavienošanos kavē ūdens izolējošā īpašība. Ikkatra cietā vai šķīdā 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 šķīdru vielu (dielektriķi jeb izolātoru), 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 šīs vielas dielektrisko konstantu.

Dažu vielu dielektriskās konstantas:

Gaiss, vakuums	1	Ebonīts	2,5
Petroleja	2	Kvarcs	3,8
Chlōroforms	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 iņnu pievilkšanās spēks, ja starp tiem atrodas ūdens, ir 81 reiz mazāks nekā tad, ja starp tiem atrodas gaiss. Ūdens šķīdumā iņni, ja tie reiz jau radušies, tikai tad var atkal savienoties, ja tie savā kustībā nonāk viens otra tuvumā.

Dipolmoments. Ja kādas vielas molekulā pozitīvo un negatīvo lādiņu smaguma centri nesakrīt, tad tāda molekula ir elektriski nesimetriska: vienā molekulas daļā pārsvarā ir pozitīvā, otrā negatīvā elektrība. Tādas molekulas sauc par dipoliem, tām ir it kā divi poli. Daudzām vielām, piem., tādām, kas sastāv tikai no diviem iņniem, kā NaCl, FeS, HBr, tāda polāritāte ir acīm redzama, jo katīonā ir pārsvarā pozitīvā, aniņnā negatīvā elektrība. Bet šī parādība ir sastopama arī pie dažām tādām vielām, kuņu molekulas struktūras formulās var attēlot kā simmetriskas, piem., pie H₂O, H₂S, NH₃ u. c. Tas ceļas no tam, ka atomu sakārtojums telpā šīm vielām ir nesimetrisks: ūdens un sērūdeņraža molekulās abi H atomi atrodas vienā pusē, ammonjaka molekulā N atoms atrodas vienā,

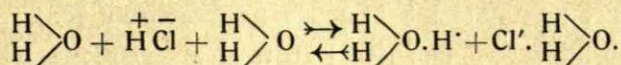
bet trīs H atomi citā plāksnē. Ņemot vērā šo īpašību, ūdens struktūras formula rakstāma $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \rangle \text{O}$, leņķis starp abiem H atomiem ir ap 105° .

Dipolu lielāku vai mazāku polāritāti mēdz izteikt ar dipolmomenta skaitli μ , ko dabū, reizinot attālumu starp pozitīvo un negatīvo lādiņu smaguma centriem centimetros (10^{-8} kārtas skaitļi) ar lādiņa lielumu elektrostātiskās vienībās (10^{-10} kārtas skaitļi); dabū 10^{-18} kārtas skaitļus. Dipolmomentu var noteikt eksperimentāli ar dažādiem paņēmieniem. Salīdzināšanai te ir dažu neorganisku vielu dipolmomenti, ērtības labad palielināti 10^{18} reiz.

Vielā	$\mu \cdot 10^{18}$	Vielā	$\mu \cdot 10^{18}$
CO ₂	0	HBr	0,78
CS ₂	0	H ₂ S	1,0
CO	0,12	HCl	1,03
N ₂ O	0,25	NH ₃	1,5
HJ	0,38	SO ₂	1,7
PH ₃	0,5	H ₂ O	1,8

Vislielākais dipolmoments ir ūdenim, amonjakam un sēra dioksidam. Visu šo triju vielu šķīdumos sālis, skābes un bāzes ir elektriski disocietas. Ūdens un amonjaks ieiet kā sastāvdaļas daudzos kompleksos un saistās tur ar savu dipolmomentu.

Ūdens ar savu lielo dipolmomentu veicina izšķīdinātās vielas disociāciju tādā kārtā, ka tā molekulas tuvojas pozitīvi lādētiem atomiem ar savu skābekli, bet negatīvi lādētiem ar saviem ūdeņražiem un, elektrostātiski pievilkdami, sarauj izšķīdinātās vielas molekulu

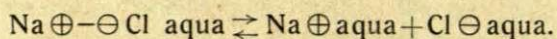


Tālākā gaitā katiōns un aniōns aplīp ar ūdens molekulām no visām pusēm, hidratizējas.

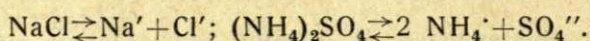
Elektrolitiskās disociācijas produkti. Vielai šķīstot, tās molekulas aplīp ar ūdens molekulām. Ja notiek disociācija, tad molekulas sašķeļas, un katra atsevišķa daļa — iōns (atoms vai atomu grupa), kas tagad nes brīvus lādiņus, arī aplīp ar ūdens molekulām. Elektriskie lādiņi pie iōniem ir tie paši, 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, kurā Na ir pozitīvi vienvērtīgs un Cl negatīvi vienvērtīgs atoms, tad arī iōna 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 elektrostātiski iedarbojas uz citiem elektriski lādētiem atomiem un atomu grupām. Rakstībā iōnus ap-

zīmē 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 iōnam ir vairāk lādiņu, tad lādiņa zīmi atkārtoti tik reiz, cik ir lādiņu, vai arī pirms lādiņa zīmes liek koeficientu, piem., Sn^{\dots} jeb Sn^{4+} , PO_4''' jeb PO_4^{3-} .

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



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

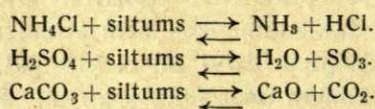


Tomēr arī šādā vienkāršotā rakstībā vienmēr jāpiedomā klāt, ka starp pretēji lādētiem iōniem atrodas ūdens molekulas, kas ar savām augstajām dielektriķa spējām samazina pievilksnās spēku starp iōniem un kavē to atkalsavienošanos. Elektrolītiskās disociācijas reakcija ir apgriezeniska: kad iōni savā kustībā nonāk viens otra tuvumā, tie atkal savienojas un rada nedisociētu molekulu. Molekulas atkal disociējas u. t. t. Ūdens šķīdumā molekulas un iōni atrodas pastāvīgā kustībā, rašanās un sairšanas stāvoklī, kā saka, atrodas dinamiskā līdzsvara stāvoklī (63).

Disociācijas produkti — iōni nav iegūstami atsevišķi: tie vienmēr atrodas kopā tādā daudzumā, ka pozitīvo lādiņu skaits līdzinās negatīvo lādiņu skaitam. Iōni 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 endoterma: siltums pārvēršas par ķīmisko enerģiju; reakcija pretējā virzienā, kad radušās vielas atkal savienojas, ir eksoterma.



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 ionus, kuŗi var pastāvēt tikai kopā ūdens šķīdumā. Vienas un tās pašas vielas, kas spēj disociēties gan termiski, gan elektrolītiski, katrā disociācijā dod citādus produktus. Ammonija chlōrīds, NH_4Cl , termiskā disociācijā dod elektriski neitrālas vielas — ammonjaku, NH_3 , un chlōrūdeņrādī, HCl , bet elektrolītiskā disociācijā elektriski lādētus ammonija iōnu, NH_4^+ , un chlōriōnu, Cl^- . Tāpat sērskābe, H_2SO_4 , termiski saskaldās par ūdeni, H_2O , un sēra trioksīdu, SO_3 , bet elektrolītiski par ūdeņraža iōnu, H^+ , un sulfātiōnu, SO_4^{2-} .

Elektrolītu nenormālais osmētiskais spiediens.

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

Osmētiskais spiediens ir proporcionāls izšķīdinātās vielas koncentrācijai; koncentrācija šīnī 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 osmētiskajam spiedienam. Ja tilpuma vienībā ir izšķīdinātās 100 molekulas un 80 no tām saskaldās katra divās daļās (iōnos), tad kopējais daļiņu skaits tilpuma vienībā ir $100 - 80 + 2 \times 80 = 180$. No 100 daļiņām iznāk 180, tādēļ arī osmētiskajam spiedienam vajaga palielināties 1,8 reiz. Ja litrā izšķīdina $\frac{1}{10}$ grammolekulas cukura (neelektrolīts), tad pie 0° osmētiskais spiediens ir 2,24 atmosfairs. Bet ja izšķīdina $\frac{1}{10}$ grammolekulas NaCl (elektrolīts), tad pie 0° var novērot osmētisko spiedienu 4,12 atmosfairs. 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 osmētiskā 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 osmētisko spiedienu.

Neelektrolītu šķīdumos osmētiskā 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. g ā z e s k o n s t a n t a, kuŗas skaitliskais lielums ir atkarīgs no vienībām, kādās

izteic P , V un T . Ja P mēri atmosfērās, V litros un T Celsija grados, skaitot no absolūtās nulles, tad $R = 0,0821$, un $PV = 0,0821 T$ litratmosfairam.

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 osmētiskā spiediena atkarību no koncentrācijas un absolūtās temperatūras elektrolītu šķīdumos. Koeficients i rāda, cik reiz osmētiskais spiediens elektrolītu šķīdumos ir lielāks par osmētisko 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 osmētisko spiedienu $P = 4,12$ atm. Ja būtu izšķīdināta $\frac{1}{10}$ grammol. neelektrolīta, tad pie 0° osmētiskais spiediens būtu $2,24$ atm.; $i = \frac{4,12}{2,24} = 1,84$.

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

37. §. Disociācijas pakāpe. Par elektrolīta disociācijas pakāpi sauc skaitlisko attieksmi 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 $\alpha = \frac{84}{100} = 0,84$ jeb 84%.

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 $m + rn - n$. Palielinātais (no disociācijas) osmētiskais 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:

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

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 osmētisko 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., $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4''$. Decinormāls ($1/20$ grammolekulas litrā) sērskābes šķīdums pie 0° rāda osmētisko 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%.

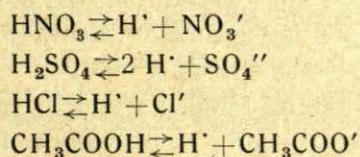
Disociācijas grādu tagad nenoteic no osmētiskā spiediena, bet daudz ātrāk un ērtākā ceļā no šķīduma elektrovadspējas.

Skābes un bāzes jēdziens no elektrolītiskās disociācijas viedokļa.

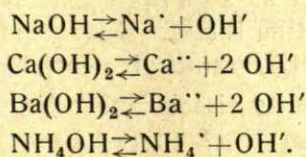
38. §. Raksturīga īpašība visām skābēm ir tā, ka no skābes molekulas ūdens šķīdumā atšķēļas ūdeņraža iōns H^+ . Tas nozīmē, ka skābes molekulā nestiprā iōnogenā saitīte atrodas starp ūdeņradi un molekulas pārējo daļu — aniōnu, ko citādi sauc par skābes radikālu. Tāpat no visām ūdenī šķīstošām bāzēm atšķēļas hidroksiliōns OH^+ . Bāzes molekulā iōnogenā saitīte atrodas starp hidroksilgrupu un metālu.

No elektrolītiskās disociācijas viedokļa izriet šāds skābes un bāzes definējums. Par skābēm sauc vielas, kuŗu molekulas sastāvā ir tāds ūdeņradis, kas ūdens šķīdumā var atšķēlties ūdeņraža iōnaveidā; par bāzēm sauc vielas, kuŗu molekulas sastāvā ir tāda hidroksilgrupa, kas ūdens šķīdumā var atšķēlties hidroksiliōnaveidā.

Skābes:



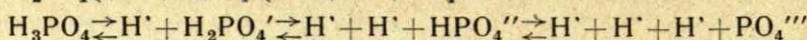
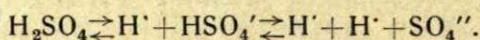
Bāzes:



Skābes.

39. §. Ikvienas skābes molekulā atrodas ūdeņradis. Ja skābe šķīst ūdenī, tad ūdeņraža atomi pa daļai atskaldās un pāriet iōnu stāvoklī. Šie ūdeņraža iōni tad piešķir šķīdumam s k ā b u 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 iōnu pret Na' iōnu. Sālij vairs nav skāba garža; arī lakmusu tā nekrāso.

Visām skābēm raksturīgās k o p ē j ā s reakcijas ir ū d e ņ r a ž a i ō n a reakcijas. Jo lielākā mērā kāda skābe ūdens šķīdumā ir disociēta, jo stiprāka (skābāka) tā ir. Ja skābes molekulā ir vairāki ūdeņraža atomi, kas var atšķēties ūdeņraža iōnu veidā, tad disociācija norit pakāpeniski; sākumā atšķēlas viens ūdeņraža iōns, 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. iōnizētās daļas attiecība pret visu izšķīdinātās vielas daudzumu, ir atkarīgs ne tikai no elektrolīta ķīmiskās dabas, bet arī no šķīduma koncentrācijas. Tādēļ salīdzināšanai ņ e m e k v i n o r m ā l u s 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. S k ā b e s g r a m e k v i v a l e n t u a p l e š p ē c t o ū d e ņ r a ž u a t o m u s k a i t a, kas no molekulas var atšķēties iōnu 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 iōnu veidā, tādēļ 1 grammolekulā etiķskābes (60 g) ir tikai 1 gramekvivalents. Bāzes gramekvivalentu apleš pēc to hidroksilgrupu skaita, kas no molekulas var atšķēties OH' iōnu veidā. 1 grammolekulā nātrija hidroksīda, NaOH, (40 g) ir viens gramekvivalents, 1 grammolekulā kalcija hidroksīda, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (74 g) ir divi gramekvivalenti. S ā l s g r a m e k v i v a l e n t u s a p l e š p ē c k a t i ō n a v a i a n i ō n a l ā d i ņ u j e b v ē r t i b u s k a i t a. NaCl grammolekulā ir 1 gramekvivalents, FeCl_3 grammolekulā trīs gramekvivalenti, Na_3PO_4 grammolekulā arī trīs.

Skābes pēc to disociācijas grāda 0,1n šķīdumā iedala s t i p r ā s (disociētas vairāk par 50%), v i d ē j ā s (no 1—50%) un v ā j ā s (mazāk par 1%).

Stiprās skābes.

	disoc. gr. %		disoc. gr. %
HI jōdūdeņraža skābe	95	HCNS rodanūdeņraža skābe*)	
HBr bromūdeņraža skābe	94	H ₄ [Fe(CN) ₆] ferrocianūdeņraža skābe*)	
HCl chlōrūdeņraža skābe	93	H ₃ [Fe(CN) ₆] ferricianūdeņraža skābe *)	
HClO ₄ chlōrpārskābe	93	H ₂ [SiF ₆] silicijfluorūdeņraža skābe	76
HMnO ₄ mangānpārskābe	93	H[BF ₄] borfluorūdeņraža skābe*)	
HNO ₃ slāpēkļskābe	93		
HClO ₃ chlōrskābe	91		
HBrO ₃ bromskābe	87		
HJO ₃ jōdskābe	70		
H ₂ SO ₄ sērskābe	60		

Vidējās skābes.

	disoc. gr. %		disoc. gr. %
H ₂ CrO ₄ chrōmskābe ap	45	H ₃ AsO ₄ arsēnskābe	11
H ₂ Cr ₂ O ₇ dichrōmskābe ap	45	HF fluorūdeņraža skābe	10
H ₅ JO ₆ ***) jōdpārskābe	36	[H ₂ S ₂ O ₃]*) tiosērskābe	—
H ₂ SO ₃ sērpaskābe	33	HNO ₂ slāpekļpaskābe	6,5
H ₂ C ₂ O ₄ skābeņskābe	31	HCOOH skudrskābe	4,5
H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ vīnskābe	13	CH ₃ COOH etiķskābe	1,3
H ₃ PO ₄ fosforskābe	12		

Vājās skābes.

	disoc. gr. %		disoc. gr. %
H ₂ CO ₃ ogļskābe	0,12	H ₂ SiO ₃ silicij- jeb kramskābe	
H ₂ S sērūdeņraža skābe	0,01	HSbO ₃ antimonskābe	loti mazs
HClO chlōrpaskābe	0,03	H ₂ SnO ₃ alvskābe	
H ₃ AsO ₃ ***) arsēnpaskābe	0,008	H ₂ PbO ₃ svīnskābe	
HCN cianūdeņraža skābe	0,007	H ₂ MnO ₃ mangānpaskābe	
H ₃ BO ₃ ***) borskābe	0,007	H ₂ O ₂ ūdeņraža peroksīds	

Vājām skābēm (un tāpat arī vājām bazēm) pieskaitāmi amfoterie hidroksīdi:

Zn(OH) ₂ cinka hidroksīds,	Al(OH) ₃ alumīnija hidroksīds,
Sn(OH) ₂ stannohidroksīds,	Pb(OH) ₂ svīna hidroksīds
Sb(OH) ₃ antīmona hidroksīds,	Cr(OH) ₃ chrōma hidroksīds.

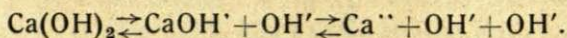
*) Dažām skābēm ir apgrūtināta disociācijas grada noteikšana, jo tās sadalā Par to stiprumu spriež no sāļu hidrolīzes grada (77).

**) Aplēsta kā vienbaziska skābe.

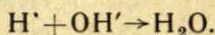
Bazes.

40. §. Bazes molekulā atrodas viena vai vairākas hidroksilgrupas, kas ūdens šķīdumā var atšķelties hidroksiliōnu, OH' veidā. Hidroksiliōns pārvērš sarkano lakmusu zilā krāsā. Visām bazēm kopējās īpašības ir hidroksiliōna īpašības. Bazes galvenā kārtā ir pozitīvo elementu metālu hidroksīdi. Natrija un kalija hidroksīdu šķīdumus ūdenī sauc par sārmiem.

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

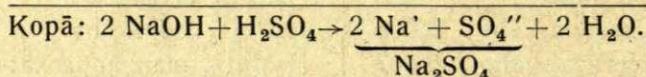
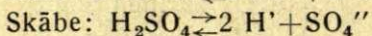
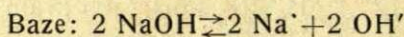


Neitrālizēšana. Hidroksiliōni tiecas savienoties ar ūdeņraža iōniem par nedisociētu ūdeni. Ja šķīdumā ievie ekvivalentus daudzumus bazes un skābes, tad arī hidroksiliōni un ūdeņraža iōni ir ekvivalentā daudzumā, t. i. katram OH' iōnam atbilst viens H' iōns; tie savienojas par nedisociētu ūdeni:



Tādā gadījumā nepaliek pāri ne hidroksiliōni, ne ūdeņraža iōni. Tāds šķīdums nepārvērš ne sarkano lakmusu par zilu, ne zilu lakmusu par sarkanu. Šķīdumā tomēr atrodas iōni: bazes katiōns, ar kuŗu bija savienots hidroksiliōns, un skābes aniōns, ar kuŗu bija saistīts ūdeņraža iōns.

Tādu šķīdumu, kuŗā gan varbūt ir katiōni un aniōni, bet kuŗā nav ne hidroksiliōnu, un ūdeņraža iōnu un kas neiedarbojas uz lakmusu, sauc par neitrālu. (Tuvāk par šo jautājumu sk. 76). Skābes un bazes savstarpēju iedarbību var izteikt ar šādiem nolīdzinājumiem:



Reakcija $2\text{H}' + 2\text{OH}'$ notiek tūlīt, tiklīdz sajaucas skābe ar bazi: tā ir bazes un skābes savstarpēja neitrālizēšanās. Kad tas ir noticis, šķīdumā vēl arvienu ir brīvi $2\text{Na}' + \text{SO}_4''$ iōni. Tie savienojas un rada sāli tikai tad, kad šķīdums izgaro un rodas cieta viela Na_2SO_4 . Parasti tomēr saka, ka, neitrālizējot skābi ar bazi, dabū sāli. Jo tāds pats stāvoklis rastos, ja tīrā ūdenī izšķīdinātu cietu sāli Na_2SO_4 , kuŗa tad elektrolitiski disociētos un dotu $2\text{Na}' + \text{SO}_4''$ iōnus.

Šo bazes īpašību — neitrālizēt ūdeņraža iōnus — var izmantot bazes definēšanai tos gadījumos, kad baze nešķīst ūdenī vai arī šķīst tik mazā

mērā, ka hidroksilioni praktiski nav novērojāmi. Tādas ļoti vājas bāzes šķīst skābēs: ūdeņraža iōni tiek neitrālizēti, un rodas sāls.

Bāze: $\text{Cu}(\text{OH})_2^*$ ūdenī nešķīst:

Skābe: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Kopā: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 CuSO_4

Bāzei šķīstot, notiek reakcija starp cietu vielu un ūdeņraža iōniem: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$. 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 neitrālizēt stipru skābi. Tāpat arī vāja skābe nespēj pilnīgi neitrālizēt 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%, pieder 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.

	disoc. gr. %
CsOH cezija hidroksīds	>92
RbOH rubīdija hidroksīds	>92
KOH kalija hidroksīds	92
NaOH nātrija hidroksīds	90
LiOH litija hidroksīds	86
TlOH tallohidroksīds	80
Ba(OH) ₂ barija hidroksīds	81
Sr(OH) ₂ stroncija hidroksīds	>72
Ca(OH) ₂ kalcija hidroksīds	>72

Vidējās bāzes.

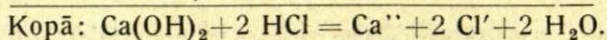
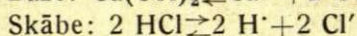
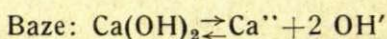
	disoc. gr. %
Ag ₂ O sudraba oksīds	39
NH ₄ OH amonija hidroksīds	1,4

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. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ir vājāka bāze nekā $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Pie vājām bāzēm pieder arī visi amfoterie hidroksīdi (39).

*) Ar trekniem burtiem iespējama formula apzīmē cietu vielu.

Sālis.

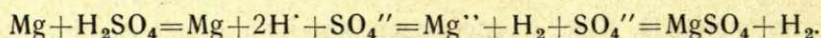
41. §. Sālis rodas no skābes un bāzes savstarpējas neitrālizēšanās. Skābes ūdeņraža ions savienojas ar bāzes hidroksilīonu par ūdeni, bēt skābes aniōns ar bāzes katiōnu veido sāli:



Pēc ūdens izgarošanas: Ca Cl_2

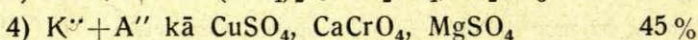
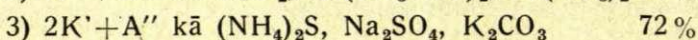
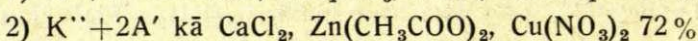
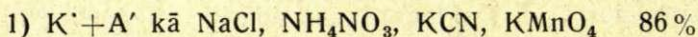
Ja bāze ūdenī nešķīst, bet šķīst skābēs, tad vispirms no metalla oksida vai hidroksida un skābes ūdeņraža iōniem veidojas sāls katiōns, kas tad savienojas ar skābes aniōnu par sāli. $\text{ZnO} + 2 \text{HNO}_3 = \text{ZnO} + 2 \text{H}' + 2 \text{NO}_3' = \text{Zn}'' + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_3' = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

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



Sālis var uzskatīt par skābēm, kuŗās ūdeņradis ir apmainīts pret kādu metallu vai kādu pozitīvu atomu grupu, vai arī par bāzēm, kam hidroksilgrupa apmainīta pret skābes aniōnu. Tādēļ visām sālīm nestiprā iōnogenā saitīte atrodas starp katiōnu, kas nācis no bāzes, un aniōnu, kas nācis no skābes.

Sāļu disociācijas grāds galvenā kārtā atkarājas no katiōna un aniōna lādiņu skaita, mazāk no iōnu dabas. Vai sāls cēlusies no stipras vai vājas skābes resp. bāzes, tam šē 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 katiōna un vienvērtīga aniōna, tad 0,1n šķīdumā tā ir disociēta 86%; ja sastāv no divvērtīga katiōna un vienvērtīga aniōna, vai divvērtīga aniōna un vienvērtīga katiōna, tad tā ir disociēta 72%; ja no divvērtīga katiōna un divvērtīga aniōna, tad disociācijas grāds ir 45%. Sālis, kas satur trīsvērtīgus iōnus, 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. Schēmatiski sāļu disociāciju 0,1n šķīdumos var attēlot, apzīmējot katiōnu ar K un aniōnu ar A.



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

Disociācijas grada 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 iōni atrodas tālāk viens no otra un tiem ir grūtāk savienoties. Koncentrētos šķīdumos disociācijas grads ir mazāks nekā atšķaidītos. Ja šķīdumu atšķaida ar ūdeni, tad disociācijas grads pamazām pieaug. Ļoti atšķaidītos šķīdumos (apm. 0,001 normālos) gandrīz visas sāļi un stiprās un vidējās bāzes ir pilnīgi (100%) disociētas.

Lai gan disociācijas grads ar šķīdumu atšķaidīšanās pieaug, tomēr iōnu koncentrācija, t. i. iōnu daudzums tilpuma vienībā pama-zinās. Divnormāla slāpēkšskābe, kuŗas disociācijas grads ir 68%, vienā litrā šķīduma satur $2 \times 1 \times 0,68 = 1,36$ g H^+ iōnu, bet decinormāla, kuŗas disociācijas grads ir 93%, tikai $0,1 \times 1 \times 0,93 = 0,093$ g H^+ iōnu.

No šķīduma temperatūras disociācijas grads ir atkarīgs mazā mērā. Pie sāļim un dažām skābēm (H_3PO_4 , CH_2ClCOOH , H_2F_2) ar temperatūras celšanos līdz 100° ir novērojama disociācijas grada pamazināšanās par dažām simtdaļām. Pie citām skābēm (H_3AsO_4 , H_3BO_3 , HCN , CH_3COOH , H_2CO_3) ar temperatūras celšanos mazā mērā pieaug arī disociācijas grads. Visumā var teikt, ka šķīduma temperatūras maiņa manāmi neietekmē elektrolītu disociācijas gradu. Izņēmums ir tikai ūdens, kuŗa disociācijas grads ar temperatūras maiņu no 0° — 100° palielinās 22 reiz. Sk. 76.

Lai gan disociācijas grads 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 iōni pārvietojas daudz ātrāk nekā aukstos.

Elektrolīze.

43. §. Elektrības vadītājus iedala 2 klasēs. Pirmās klases vadītāji ir metalli un arī nemetalls 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 — iōniem. Iōnu pārvietošanās ātrums

ir niecīgs: tikai dažas tūkstošdaļas milimetra sekundē, ja potenciāla kritums uz 1 cm ir 1 volts. Kad iōni nonāk pie elektrodiem, kur nobeidzas un sākas pirmās klases vadītāji, tad notiek ķīmiska reakcija: aniōns atdod savus brīvos elektronus pozitīvajam polam jeb anodam, katiōns tai pašā laikā sprīdi saņem no negatīvā pola jeb katoda negatīvos elektronus tādā pašā daudzumā, cik aniōns 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.

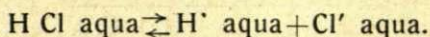
Elektrolīzes procesā elektriskā strāva (elektronu plūsma), tecēdama caur otrās klases vadītāju, reaģē ar to kā ķīmiska viela. Lūk, tādēļ elektrolīzes reakcijas norit kvantitatīvā atkarībā no caurtecējušā elektrības daudzuma: strāvas stipruma un laika. No patērētā elektrības daudzuma var aplēst atdalītās (reducētās, oksidētās vai citādi kā pārvērstās) vielas daudzumu, un otrādi: no atdalītās vielas daudzuma ar lielu precizitāti var aplēst patērētās elektrības daudzumu.

Elektrisko un ķīmisko vienību ekvivalenti. Elektrības daudzuma mēra vienība ir kulons. Ja 1 sekundē caur vadu tek 1 kulons, tad strāvas stiprums ir 1 ampērs: 1 ampērsekundē caur vadu iziet 1 kulons elektrības. Kulons ir tāds elektrības daudzums, kas plūstot caur AgNO_3 šķīdumu, atdala pie katoda 1,118 mg Ag. Šis sudraba daudzums ir kulona ķīmiskais ekvivalents; ar to elektriskā vienība — kulons — ir izteikta ķīmiski sudraba svāra vienībās. Ķīmiskais gramekvivalents, izteikts elektriskās vienībās — kulonos — ir tas kulonu skaits, kas vajadzīgs, lai atdalītu 1 gramekvivalentu Ag, t. i. 107,88 g, proti $107,88 : 0,001118 = 96494$ kuloni, ko parasti noapaļo uz 96500 kuloniem. Tāds pats kulonu skaits, protams, reaģē arī ar citu vielu gramekvivalentiem (23); to sauc par faradeju un reakciju nolīdzinājumos apzīmē ar \mathcal{F} vai \ominus . Ķīmiķi to sauc arī par elektroķīmisko gramekvivalentu.

Elektrolīta sadališanās elektriskās strāvas ietekmē notiek uz reizi divās vietās: pie negatīvā elektroda jeb katoda un pie pozitīvā elektroda jeb anoda. Abas šās vietas var atrasties tālu nost viena no otras, pat dažādos traukos, ja tikai šie trauki ir savienoti ar kādu elektrolītu, pa kuŗu var pārvietoties strāvas pārnēsēji iōni. Tiklīdz kā caur elektrolītu sāk plūst strāva, iōni, kas pirms tam atradās nekārtīgā molekulārā kustībā, nokļūdami elektriskā laukā starp pozitīvo un negatīvo polu, sāk kustēties noteiktā virzienā: katōni virzās uz negatīvo polu, katodu, aniōni tāpat uz pozitīvo polu, anodu. No šās ceļošanas noteiktā virzienā iōni ir dabūjuši savu nosaukumu, kas tulkojumā nozīmē „ceļotāji“. Pieskaroties elektrodiem, iōni neitrālīzējas un ķīmiski pārveidojas. Tādā kārtā vienā laiko norit divas reakcijas divās

dažādās vietās: pie katoda un pie anoda. Abās reakcijās ķīmiski pārvērttais vielu daudzums ir savstarpēji līdzvērtīgs (abās vietās vienā un tai pašā laikā sprīdi pārvēršas vienāds gramekvivalentu skaits), jo caur abiem elektrodziem plūst viena un tā pati elektriskā strāva.

Ūdens šķīdumā chlōrūdeņradis, HCl, elektrolītiski disociējas.

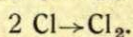
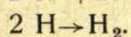
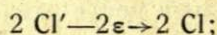
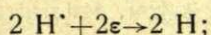


HCl molekulas hidratizējoties saskaldās un veido hidratizētus H⁺ un Cl⁻ ionus (sk. 34, dipolmoments). Tiklab ioni kā nedisociētās molekulas, kopā ar tiem aplīpušām ūdens molekulām, piedalās visas šķīduma masas molekulārā kustībā visos iespējamajos virzienos. Ja traukā iegremdē divus elektrodus, kas ir savienoti ar akumulātora pozitīvo un negatīvo polu, tad starp abiem elektrodziem izveidojas elektriskais lauks. Pozitīvais pols pievelk negatīvi lādētos Cl⁻ ionus, negatīvais pols pievelk pozitīvi lādētos H⁺ ionus. Tādēļ visi ioni, tiklīdz kā strāva ir ieslēgta, sāk kustēties noteiktā virzienā. Pozitīvie ioni plūst lēnā gaitā uz katodu, negatīvie Cl⁻ ioni uz anodu.

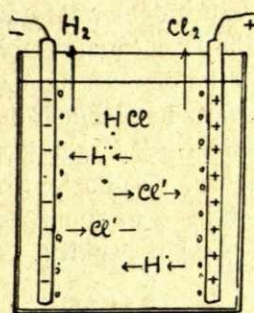
Apzīmējot ar ϵ brīvus elektronus, kas pa metalla vadu plūst uz elektrolītu vai prom no tā, ķīmiskās reakcijas pie abiem elektrodziem var izteikt ar šādiem nolīdzinājumiem:

Pie katoda

Pie anoda



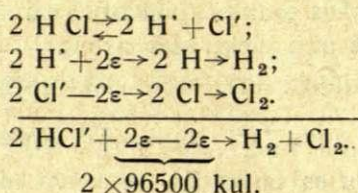
Pieskardamies katodam, H⁺ ions dabū 1 brīvu elektronu ϵ , kas neitralizē H⁺ iona pozitīvo lādiņu un pārvērš ionu par brīvu, nesaistītu atomu. Ūdeņraža atomi brīvā veidā nepastāv; tie saķeras kopā pa divi un veido molekulu H₂. Molekulu veidā gāze H₂ mazos burbulišos atdalās gar katodu un izplūst gaisā. Pie anoda notiek pretējs process. Kad negatīvie Cl⁻ ioni pieskaņas 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 saķeras kopā un burbulišu veidā gar anodu izplūst gaisā. Elektrolīzes procesā katods pievada elektrolītam negatīvo elektronu plūsmu: pie katoda šie elektroni ķīmiski reaģē ar katīoniem un tos pārveido. Tai pašā laikā anods, ķīmiski pārveidodams aniņonus, atņem elektrolītam tādu pašu daudzumu elektronu un aizvada tos uz akumulātoru. No tā redzams, ka negatīvie elektroni reakcijā piedalās kā viela, kā reāģents.



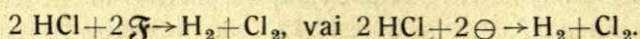
9. zīm.

Lai atdalītu 1 gramatomu ūdeņraža (1,008 g jeb 1 gramekvivalents), caur elektrolītu jālaiž 96500 kulonu elektrības. Ja strāvas stiprums būtu 1 am-pērs, tad vajadzētu elektrolizēt 96500 sekundes. Tai pašā laikā tā pati strāva

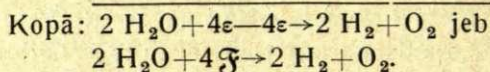
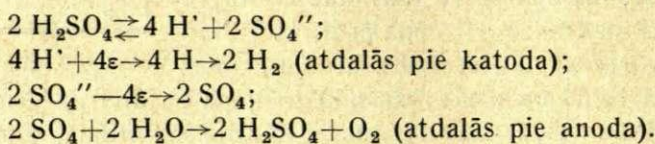
pie anoda atdalītu arī 1 gramekvivalentu jeb 35,46 g chlōra. Visu procesu, apvienojot abas reakcijas vienā, var izteikt šādos nolīdzinājumos.



Izteiksmi $+ 2\varepsilon - 2\varepsilon$ nevar pielīdzināt nullei, jo tā simbolizē noteikta elektronu daudzuma pievadišanu elektrolītam pa katodu un tikpat liela citu elektronu daudzuma aizvadišanu no elektrolīta pa anodu: reakcija norit uz reizi divās dažādās vietās. Apzīmējot 96500 kulonus, ko nes gram-ekvivalents vielas, ar \mathfrak{F} vai \ominus , HCl elektrolīzes reakciju raksta tā:



Ja elektrolīzes reakcijā rodas vielas, kas ķīmiski iedarbojas ar ūdeni vai citām ūdenī izšķīdinātām vielām, tad notiek otrējās jeb sekundārās reakcijas, kas kvantitatīvi atbilst elektrolītiski neitrālizētiem iōnu daudzumiem pie katoda un anoda. Ja elektrolīzē sērskābes šķīdumu, tad pie negatīvā pola neitralizējas ūdeņraža iōni un atdalās H_2 gāze. Pie pozitīvā pola sulfātiōni, SO_4'' , 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 natrija sulfāts, Na_2SO_4 , tad pie pozitīvā pola, kur vajadzētu atdalīties metāliskam natrijam, 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 neitrālizētiem sulfātiōniem 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 pieskaŗas ar abiem vadiem reizē: strāva tad plūst caur mitro papīriti, kuŗā 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 elektrodiem 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.

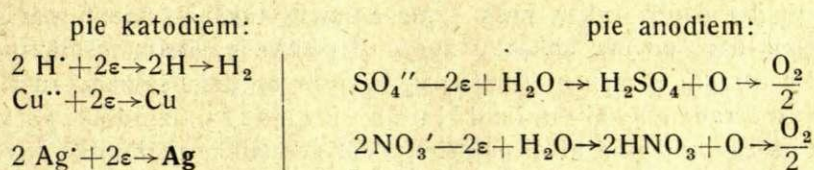
Likuma abas daļas var izteikt ar formulu

$$m = \frac{E \cdot i \cdot t}{\mathfrak{F}}$$

kur m ir elektrolitiski izreaģējušās vielas daudzums gramos pie viena no elektrodiem, E ekvivalentsvars, i strāvas stiprums ampēros, t strāvas tecēšanas laiks sekundēs un $\mathfrak{F} = 96500$ kuloniem.

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 ampēri, tad ar atdalītā ūdeņraža daudzums būtu bijis divreiz lielāks, ja 3 ampēri, 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 elektrodiem, ir šādas:



Visos trijos aparātos pie anodiem atdalās skābeklis vienā d a u d z u m ā. 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 atdalījies vienā aparātā, ir proporcionāli to gramekvivalentu svariem, proti:

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

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

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

Ja kādam elementam iōni ir dažādās oksidācijas pakāpēs, tad arī šo iōnu gramekvivalenti ir dažādi. Divvērtīgā Sn^{++} iōna gramekvivalents ir

$$\frac{118,7}{2} = 59,35 \text{ g, bet četrvērtīgā } \text{Sn}^{++++} \frac{118,7}{4} = 29,675 \text{ g. Viens un tas pats}$$

elektrības daudzums atdala no divvērtīgā Sn^{++} pēc svara divreiz vairāk Sn nekā no četrvērtīgā Sn^{++++} .

VII. Elementu periodiskā sistēma

45. §. Vēsture. Ja elementus sakārto rindā pēc to atomsvara, sākot ar visvieglāko, ūdeņradi, un beidzot ar vissmagāko, uranu, tad var novērot, ka elementi ar līdzīgām īpašībām periodiski atkārtojas pēc noteikta elementu skaita. Jau Nūlenss (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. Toreiz 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 atomsvaru, blīvumu un dažu savienojumu īpašības. Kad atrada galliju, indiju un skandiju, izrādījās, ka Mendelejeva pareģojumi bija attaisnojušies. Vēlākos laikos periodiskā sistēma vairākkārt ir papildināta un pārkārtota, sevišķi pēc cēlgāzu atrašanas. Tagad elementu simboliem periodiskajā sistēmā kopā ar atomsvaru vēl pievieno vietas nūmuru 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, ņemta vērā elementu augstākā vērtība attieksmē 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, nerāda 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 šais 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 attieksmē pret skābekli, ar tā paša elementa vērtības skaitli, attieksmē pret ūdeņradi, tad (neņemot vērā vērtības zīmi!) dabū skaitli 8. Sērs savienojumā SO_2 ir sešvērtīgs, savienojumā H_2S — divvērtīgs; $6+2=8$. Uz šā pamata fluors un broms, kas attieksmē 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 katrreiz 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 metālu 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 hēlija. 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 skatļi atšķiras par 8 vienībām. Ceturtais periods no K līdz Kr aptver 18 elementus un aizņem ceturto un piekto rindu. Te periods iznāk tik gaŗš tādēļ, 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 pēdējā 10. rindā.

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

līnijā, neatkarīgi no tā, kur atrodas anods. Ja staru ceļam abās pusēs nostāda elektriski lādētas plātes, tad katoda stari noliecas uz pozitīvās plātes pusi. Tāpat magnēta 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 tā, 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 materiijas daļiņas masu — ūdeņraža atoma masu. Lādiņš pēc lieluma ir tāds pats kā ūdeņraža iōnam, 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 materiijas atomiem, jo vismazākā iespējamā materiijas daļiņa ir H atoms, kuŗa masa ir 1800 reiz lielāka par elektrona masu.

Elektrība ir materiijas sastāvdaļa. Pozitīvā elektrība parasti ir sastopama tikai kopā ar materiiju, piem., iōnos H^+ , Na^+ , Ca^{++} , Al^{+++} u. t. t. Iōnu pozitīvie lādiņi pēc lieluma ir līdzīgi negatīvo elektronu lādiņiem, bet prētēji pēc zīmes. Tādēļ elektriski neitrālas materiijas daļiņas — elementu atomi — jāiedomājas kā iōnu savienojumi ar elektroniem. Tādā kārtā katrs neitrāls atoms sastāv no negatīvajiem elektroniem un pozitīvā kātiona. Tādu uzskatu apstiprina gāzu iōnizācija, 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 hēlija 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.

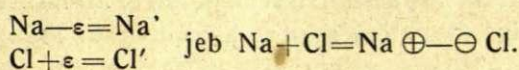
48. §. Atoma modelis. Atoma masa, kas ir saistīta ar pozitīvo elektrību, atrodas atoma kodolā. Apkārt kodolam relatīvi lielā attālumā joņo negatīvie elektroni, kuŗu skaits ir līdzīgs kodola pozitīvo lādiņu skaitam; tā uz ārieni atoms ir elektriski neitrāls. Kodola caurmērs ir apm. 10^{-13} cm, bet elektronu attālums no kodola apm. 10^{-8} cm. Elektroni joņo ap kodolu kā planētas 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 p r o t o n u 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 iōni jeb protoni ir visu to molekulu sastāvdaļa, kur ūdeņraža atoms ir pozitīvi vienvērtīgs.

Nākošais pēc atomsvara ir hēlija 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 hēlija atomā ir tik cieši saistīti pie kodola, ka ķīmiskā ceļā nav iespējams tos atšķelt, tādēļ hēlijs 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 kā hēlija 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 ir 92 uranam. Ķīmiskā reakcijā no elementa atoma elektronu čaulas var atšķelties tik daudz elektronu, kāds ir grupas numurs, kuŗā elements atrodas: no IV grupas elementiem atšķēlas 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 neatšķēlas.

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. Sarindojot 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, kuŗā 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 chlōru, uzlādējas pozitīvi vienvērtīgs, bet chlōrs 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 chlōram atoma kodolā ir 17 lādiņu un čaulā 17 elektronu (kārtības skaitlis 17). Ja pienāk klāt čaulā vēl 1 elektrons, kad chlōrs savienojas ar natriju, tad tam čaulā ir 18 elektronu. Uz ārieni tāds chlōra 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 atšķejas no molekulas, sauc par iōniem. Bet tagad iōna nosaukumu lieto arī cietos savienojumos, ja grib uzsvērt, ka atomi ir elektriski lādēti. Tādēļ var teikt, ka cietā natrija chlōrīdā Na' iōns pievelk Cl' iōnu.

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, kuŗa vietas numurs ir 19, čaulā ir pavisam 19 elektronu, bet no tiem ar 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 kalijs visos savienojumos ir pozitīvi vienvērtīgs. Kalcija atomam ir 20 elektronu, bet ķīmiskās reakcijās atskaldās tikai 2, tādēļ kalciji 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 tikdaudz 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 v a l e n c e s 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. Slāpēkļa atomam brīvā veidā ir 7 elektroni (kārtības skaitlis 7), no tiem 5 var atšķelties, tādēļ slāpēklis atrodas V grupā. Šie 5 valences elektroni var atšķelties 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 teōrija. 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. Slāpēkļa atoms ammonjakā, NH_3 , ir negatīvi trīsvērtīgs, sēra atoms sērūdeņradī, H_2S , ir negatīvi divvērtīgs un chlōra atoms chlōrūdeņradī HCl , ir negatīvi vienvērtīgs. Jau A b e g g's 1904. g. norādīja uz to apstākli, ka, saskaitot kāda elementa augstāko vērtību skaitu attiecībā pret skābekli (valences jeb pozitīvas vērtības) ar augstāko vērtību skaitu attiecībā pret ūdeņradi kontrvalencē m 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 sakārā 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.

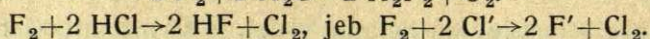
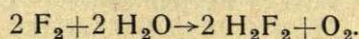
Tādi elementi, kam ārējā čaulā ir 8 elektroni un kas nesavienojas ar citiem elementiem, ir c ē l g ā z e s: **2 He, 10 Ne, 18 Ar, 36 Kr, 54 X, 86 Rn** (skaitļi pirms atoma simbola rāda vietas numuru un kopējo elektronu skaitu atoma čaulā). Pirmā cēlgāze ir hēlijs, kuŗa čaulā ir gan tikai 2 elektroni, bet arī šī čaula ir ļoti pastāvīga. Aiz hēlija nāk elementi: **3 Li, 4 Be, 5 B**. Par litiju, berilliju un boru ir zināms, ka tie visos savienojumos ir t i k a i ar pozitīvām vērtībām, un proti, litijs ir vienvērtīgs, berillijs divvērtīgs, bors trīsvērtīgs. Litija elektronu čaulā ir 2 pastāvīgie (hēlija) + 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 hēlijam, bet nekad to nepapildina līdz 8 elektroniem. Tāpat tie elementi, kas nāk aiz neona, kuŗam 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, ksenonā un radonā. Elementi, kas atrodas nākamās trijās vietās aiz kādas cēlgāzes, ir pazīstami t i k a i k ā p o z i t i v i, jo, iedodoties ķīmiskā savienojumā, tie noārda savu valences elektronu čaulu. Atlikušie elektroni tad ir tādā pašā skaitā un sakārtojumā kā cēlgāzei, aiz kuŗas tie atrodas elementu periodiskajā sistēmā. Li' un Be'' iōņiem un bora atomam savienojumā B_2O_3 paliek tikai 2 elektroni tāpat kā He atomam. Na', Mg'' un Al''' iōņiem 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, slāpēklis pozitīvi piecvērtīgs, sērs pozitīvi sešvērtīgs un chlōrs 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 kuŗas tie atrodas. Četrvērtīgam C un piecvērtīgam N paliek tikai 2 elektroni, tikpat, cik to ir hēlijam; 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 kuŗas tie atrodas periodiskajā sistēmā. Bet izšķirība redzama tai apstākli, ka ceturtās, piektās, sestās un septītās grupas elementi, ja tie atrodas 1—4 vietas p i r m s 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, slāpēklis pie 5 elektroniem vēl 3, sērs pie 6 vēl 2 un chlōrs 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 slāpēklam ir n e o n a elektronu skaits un sakārtojums (2+8); tāpat negatīvi divvērtīgam sēra un negatīvi vienvērtī-

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. Ogleklīm IV grupā vēl pārsvarā ir pozitīvais raksturs, jo CO_2 ir pastāvīgāks nekā CH_4 . Tam pretī V grupas slāpēklīm jau visi oksīdi ir endotermi, bet NH_3 ir eksoterms. VI grupas skābeklis pazīstams tikai kā negatīvs elements, tāpat VII grupas fluors nespēj radīt neviena savienojuma, kas tur 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 vēra 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 iztrūkstošo elektronu. Starp halogēniem fluoram ir vismazākais atomtilpums, un tiešām, **f l u o r s** 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, chlōrs, broms, slāpēklis.

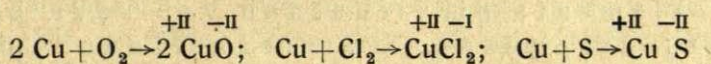
55. §. Kur pieskaitāms ūdeņradis? Ūdeņradi var pieskaitīt pie pozitīviem elementiem, jo tas viegli atskalda savu vienīgo elektronu un pārvēršas par pozitīvi lādētu H' iōnu jeb protonu. Bet ūdeņradim piemīt arī negatīva elementa īpašības, jo ar sārnu metalliem un sārmezemju metalliem tas savienojas, pievienojot sev 1 elektronu un uzlādējoties **n e g ā t ī v i**. Tādus ūdeņražu savienojumus sauc par **h i d r ī d i e m**. Savienojumos LiH , CaH_2 un citos hidrīdos ūdeņradis ir aniōns, H' , un tad tam ir 2 elektroni, tikpat daudz kā hēlijam. 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, kuŗu 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 sāļi ar sārnu metalliem un sārmezemju metalliem: hidrīdi ir sāļi. Tad ūdeņradis atrodas tieši blakām hēlijam, kam kārtības skaitlis ir 2 un kas atrodas VII grupā. Tādā kārtā periodiskā sistēma iesākas VII grupā ar ūdeņradi un nobeidzas VI grupā ar uranu.

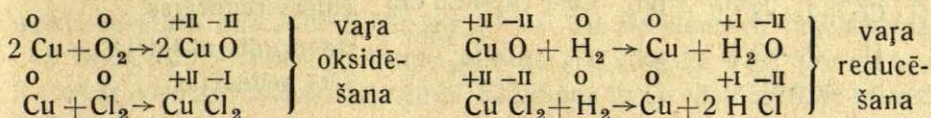
VIII. Oksidēšana un reducēšana

56. §. Oksidēšanas jēdziens. Gandrīz visi elementi savienojas ar skābekli jeb oksidējas. Oksidos 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, atņem 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, chlōru, sēru vai kādu citu negatīvu elementu, oksidējamais elements uzlādējas pozitīvi. **Oksidēšana ir pozitīvo lādiņu skaita palielināšana.**

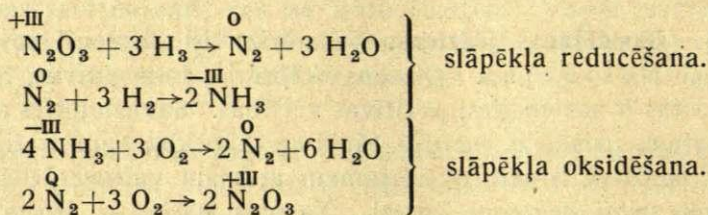
Reducēšanas jēdziens. Skābekļa atņemšanu sauc par reducēšanu. To var izdarīt ar kāda cita elementa palīdzību, kas skābekli pievieno sev. Reizē ar skābekļa atšķelšanos elements zaudē arī savas pozitīvās vērtības. Reducētājs atdod savus valences elektronus tam elementam, kam tas atņem skābekli, un pats 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.**

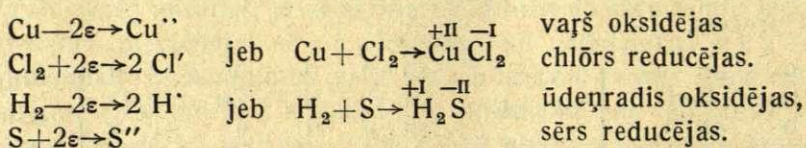
Oksidēšanas un reducēšanas jēdzienu paplašināšana. Daži piektās, sestās un septītās grupas elementi ķīmiskos savienojumos var būt gan ar pozitīvām, gan arī negatīvām vērtībām. Slāpēkļa

trioksidā, N_2O_3 , slāpēklis ir pozitīvi trīsvērtīgs, bet ammonjakā, NH_3 , tas ir negatīvi trīsvērtīgs. Atņemot skābekli trioksidam ar ūdeņradi, izdara slāpēkļa atoma reducēšanu no pozitīvi trīsvērtīga līdz nullvērtīgam. Bet brīvs slāpēklis 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 slāpēkli; brīvu slāpēkli var oksidēt vēl tālāk par slāpēkļa trioksidu.



Par oksidēšanu sauc skābekļa vai cita kāda negatīva elementa pievienošanu vai kāda pozitīva elementa atņemšanu. Par reducēšanu sauc skābekļa vai citā 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

negatīvi divvērtīga par nullvērtīgu. Reducē katods, oksidē anods. Elektroni plūst no akumulātorā pa katodu un pievienojas elektrolīta katiņoniem: tā ir reducēšana, jo negatīvie elektroni pamazina katiņona pozitīvo lādiņu skaitu. Tai pašā laikā anods aizvāc no elektrolīta tādu pašu daudzumu elektronu, kuŗus atņēm aniņoniem: tā ir oksidēšana.

57. §. Status nascendi. Liela loma oksidēšanas un reducēšanas procesos ir tam apstāklim, ka gāzveidīgie elementi skābeklis, chlōrs, broms, slāpēklis 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 permangānāta šķīdumu liek burbuļot ūdeņradim, tad nekāda pārmaiņa nenotiek. Bet ja šķīdumā iemet cinka gabaliņu, kas ar skābi attīsta ūdeņradi in statu nascendi, permangānāts tūliņ reducējas. Tāpat karstā sārmainā NaNO_3 šķīdumā parastais molekulārais ūdeņradis nerada nekādas pārmaiņas. Bet ja šķīdumā ieber cinka putekļus, kas ar sārmu dod ūdeņradi in statu nascendi, nitrātiņons, NO_3' , tūliņ reducējas. Reakcija norit divās pakāpēs: sākumā ūdeņradis in statu nascendi atņēm nitrātiņonam skābekli un atbrīvo slāpēkli in statu nascendi. Otrā pakāpē slāpēklis un ūdeņradis, abi in statu nascendi, savienojas par ammonjaku. Ja slāpēkli un ūdeņradi ņem molekulu veidā, tad tie savienojas tikai zem liela spiediena un ar katalizātorā 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.

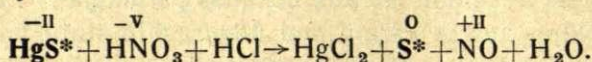
58. §. Oksidētāji. Par oksidētājiem lieto vielas, kas spēj uzņemt elektronus un pašas reducēties. Visspēcīgākie oksidētāji ir negatīvie elementi in statu nascendi F, Cl, Br, O vai arī šie elementi brīvā veidā F_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 . Pirmais no tiem — fluors — ķīmiskā ceļā nav iegūstams, jo tas ir visnegatīvākais elements. Fluoriņonu spēj oksidēt tikai elektriskā, strāva, tādēļ fluoru lieto par oksidētāju zinātniskos darbos un tikai izņēmuma gadījumos. Turpreti chlōrs 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 negatīvos elektronus.

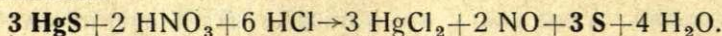
Daži oksidētāji var darboties arī kā reducētāji, ja tie nāk sakarā ar vēl spēcīgākiem oksidētājiem. H₂O₂ un HNO₂, kas spēj oksidēt daudzus reducētājus, oksidējas paši, ja tie skābā šķīdumā nāk sakarā ar KMnO₄. H₂O₂ atskalda 2H atomus un oksidējas par brīvu O₂; HNO₂ pievieno sev skābekli in statu nascendi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

60. §. Oksidēšanas un reducēšanas nolidzinājumu sastādīšana. Nolidzinājumus sastādot, jāņem vērā, ka reducētāja atdotais un oksidētāja uzņemtais 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.

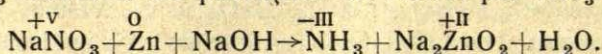
Piemēri. 1) Karaļūdenī (3 daļas HCl + 1 daļa HNO₃) šķīdina dzīvsudraba sulfīdu, HgS. Rezultātā dabū HgCl₂, S, NO un H₂O, ko var izteikt nolidzinājumā bez koeficientiem:



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 slāpēkļskābē kreisajā pusē ir +V-vērtīgs, labajā pusē slāpēkļa 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. Tātad jāņem 3 HgS un 2 HNO₃ molekulas. Tad labajā pusē iznāk 3 HgCl₂, 3 S un 2 NO molekulas, jo Hg un N atomu skaitam nolidzinājuma abās pusēs vajaga būt vienādam. Tālāk, no 3 HgCl₂ labajā pusē atrod, ka Cl atomu skaits ir 6, tādēļ kreisajā pusē ir vajadzīgas 6 HCl molekulas. Kreisajā pusē tagad ir visi koeficienti, bet labajā pusē vēl trūkst pie H₂O. To atrod, saskaitot kreisajā pusē H vai O atomus: 8 H rada 4 H₂O molekulas.

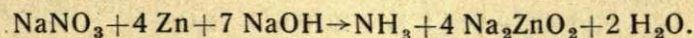


2) NaNO₃ reducē ar Zu putekļiem un NaOH par NH₃.

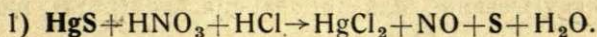


*) Cietas vielas un nogulsnes nolidzinājumos ir iespiestas trekni.

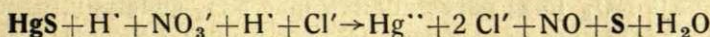
N atoms te reducējas no +V-vērtīga līdz —III-vērtīgam, zaudējot 8 pozitīvās vērtības (uzņemot 8 elektronus), bet Zn atoms oksidējas no 0-vērtīga līdz +II-vērtīgam (zaudē 2 elektronus). Nolidzinājuma kreisajā pusē jāņem 4Zn, jo 4×2 iegūtās vērtības = 8 vērtībām, ko zaudē N atoms. Pie NaNO_3 paliek koeficients 1. Tad labajā pusē iznāk 1 NH_3 un 4 Na_2ZnO_2 , kas rāda, ka nolidzinājumā 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 $2\text{H}_2\text{O}$ molekulas.



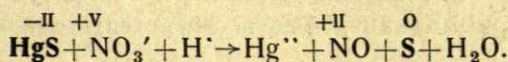
Ionu nolidzinājumi. Oksidēšanas un reducēšanas reakcijas var iedomāties šķirtas vienu no otras, jo tās ir divas atsevišķas reakcijas: reducētāja oksidēšanās un oksidētāja reducēšanās. Telpā šķirtas šās abas reakcijas ir elektrolizē kā katoda un anoda reakcijas. Bieži rodas vajadzība izteikt nolidzinājumā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



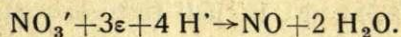
Izsakot to ionu nolidzinājumā



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

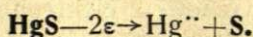


Oksidētājs NO_3' ions, reaģējot ar H' ióniem, pārvēršas par NO un H_2O . Lai atņemtu NO_3' iónam 2 skābekļa atomus, ir vajadzīgi 4 H' ióni; bet tāda reakcija var notikt tikai tad, ja slāpēkļa atoms no +V-vērtīga pārvēršas par +II-vērtīgu, uzņemot 3 elektronus.



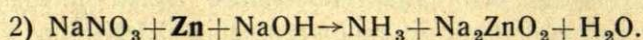
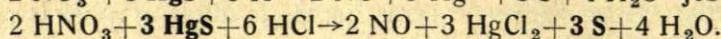
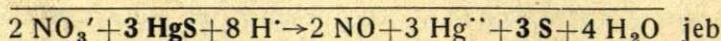
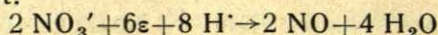
Nolidzinājumu sastādot, jāņem vērā arī lādiņu skaits: abās pusēs tam vajaga būt vienādam. Elektronus skaita par negatīviem, ja tiem priekšā ir plus (+) zīme, jo tie jau pēc savas dabas ir negatīvi, un par pozitīviem lādiņiem, ja tiem priekšā ir minus (—) zīme. Šinī nolidzinājumā kreisajā pusē ir 4 negatīvie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

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

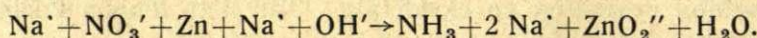


Arī te lādiņu skaits abās pusēs ir vienāds, jo —2ε līdzinās 2 pozitīviem lādiņiem.

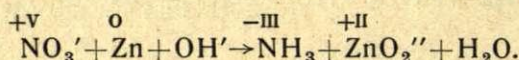
Kopējā nolīdzinājumā atdoto un uzņemto elektronu skaitam vajaga būt vienādam, tādēļ oksidētāja nolīdzinājums jāreizina ar 2 un reducētāja nolīdzinājums ar 3. Saskaitot abus nolīdzinājumus, dabū kopējo, kur elektroni vairs neieiet.



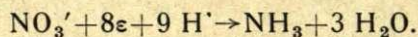
Ionu nolīdzinājums ir



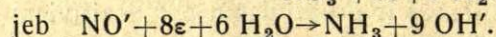
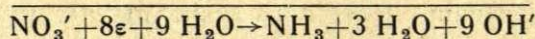
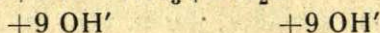
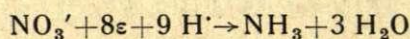
Pēc Na' ióna nosvītrošanas, kas šinī reakcijā nedarbojas, paliek



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

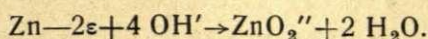


Mēģinājumi rāda, ka šāda reakcija viegli norit arī baziskā šķīdumā. H' ióni atrodami arī baziskā šķīdumā, kaut gan ļoti mazā daudzumā (81), tomēr reakcijas nolīdzinājumā tos nevar ievest. Izpalīdzēties šai gadījumā var tā, ka pieskaita atrastajam nolīdzinājumam skābā šķīdumā abās pusēs tik daudz OH'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

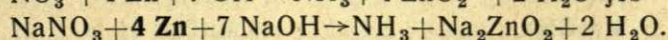
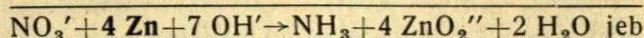
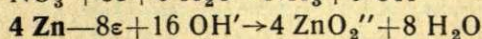
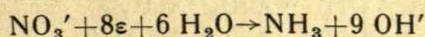


Atrastais nolīdzinājums rāda, ka baziskā šķīdumā H' iónus atskalda ūdens molekulas, pie kam pāri paliek OH' ióni.

Reducētājs Zn oksidējas par ZnO_2'' , zaudējot 2 elektronus un pievienojot skābekli. Reakcijas gaitu var iedomāties tādu, ka sākumā Zn, atskaldot 2 elektronus, pārvēršas par Zn'' iōnu, kas baziskā šķīdumā tūlī reaģē ar 2 OH' iōniem un rada $Zn(OH)_2$. Amfotērais $Zn(OH)_2$, stiprai bazei NaOH klātesot, reaģē kā skābe un ar turpmākiem 2 OH' rada cinkātiōnu, ZnO_2'' . Visas reakcijas fazes kopā saņemot, dabū nolidzinājumu



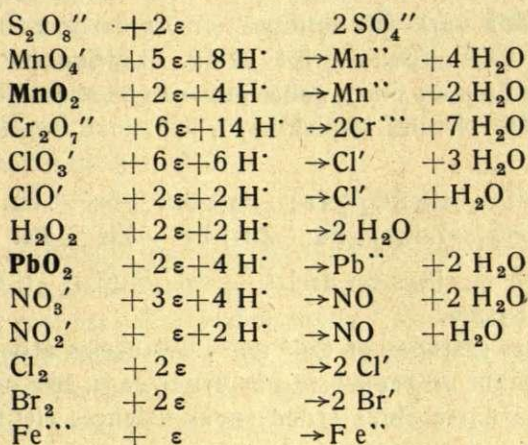
Šā nolidzinājuma abas puses vēl jāreizina ar 4, jo oksidētāja reakcijā darbojas 8 elektroni.



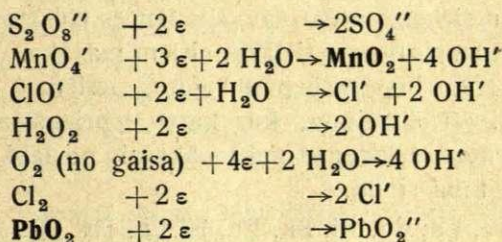
61. §. Oksidētāju un reducētāju iōnu reakciju schēmas.

Oksidētāji.

Skābā šķīdumā.

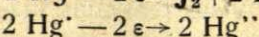
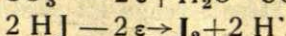
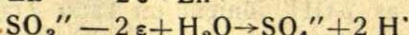
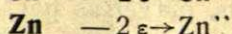
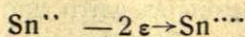
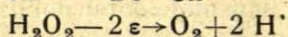
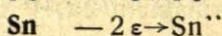
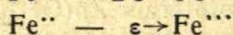
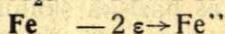
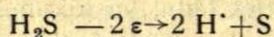


Baziskā šķīdumā.

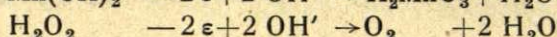
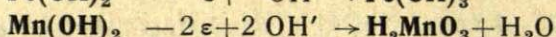
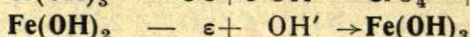
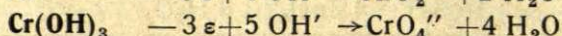
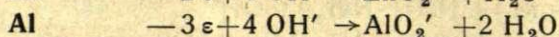
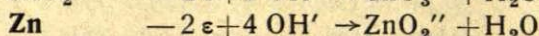
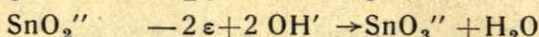
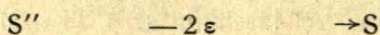


Reducētāji.

Skābā šķīdumā.

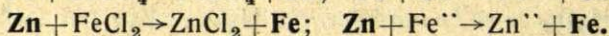
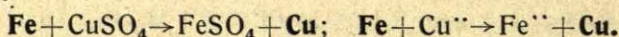


Baziskā šķīdumā.



Elektroķīmiskā sprieguma rinda.

62. §. Ja kādā vara sāls šķīdumā iemērc dzelzs gabaliņu, tad dzelzs iet šķīdumā, bet varš atdalās brīvā veidā. Līdzīga parādība notiek, ja dzelzs sāls šķīdumā iemērc cinka gabaliņu, tad cinks iet šķīdumā, bet dzelzs atdalās brīvā veidā. Dzelzs izspiež varu, bet cinks izspiež dzelzi un varu no savienojuma.



Abi šie metalli — cinks un dzelzs — spēj izspiest arī ūdeņradi no skābes, bet varš to nespēj.

Ja brīva dzelzs sastopas ar Cu^{2+} ionu, tad dzelzs atdod savus valences elektronus Cu^{2+} iōnam un reducē to par brīvu varu, bet pati oksidējas par Fe^{2+} iōnu. Līdzīgā kārtā cinks atdod savus valences elektronus Fe^{2+} , Cu^{2+} un H^+ iōniem un tos reducē, bet varš neatdod savus valences elektronus nevienam no šiem iōniem. Turpretī, ja vara gabaliņu ieliek AgNO_3 šķīdumā, tad varš izspiež sudrabu no savienojuma.

No tā var spriest, ka tieksme atdot savus valences elektronus un pārvērsties par iōnu dažiem elementiem ir lielāka, citiem mazāka. Šo tieksmes starpību var izmērīt kā elektrības spriegumu voltos, ieslēdzot metālus ik pa divi galvaniskā pāri. Tādu rindu, kur katrs iepriekšējais elements vieglāk atdod savus valences elektronus nekā nākošais pa labi rindā, sauc par elektroķīmisko sprieguma rindu.

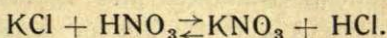
K, Ca, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au.

Salīdzinot divus elementus šai rindā, piem., Zn un Cu, mēdz teikt, ka cinks ir pozitīvs (tam ir lielāka tieksme pārvērsties par pozitīvu jōnu) nekā varš, vai arī, ka varš ir cēlāks (tik viegli neoksidējas) par cinku. Metalli, kas stāv pa kreisi no H, spēj izspiest ūdeņradi no skābēm, pie tam vieglāk, jo tālāk tie stāv; tam pretī tie metalli, kas stāv no H pa labi, ir cēlāki par ūdeņradi un nespēj to izspiest no savienojumiem.

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 apgiezeniska 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 virzienu 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 sajaukušās, 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 virsējās šautras virzienā, no kreisās puses uz labo, jo vairāk rodas KNO_3 un HCl molekulas 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 pret-

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

reakcijā. Tad reakcijas un pretreakcijas ātrums ir vienāds. Šo stāvokli, kad reakcijas ātrums ir vienāds ar pretreakcijas ātrumu, sauc par d i n a m i s k ā l i d z s v a r a stāvokli.

Koncentrācijas ietekme uz līdzsvara stāvokli. Par koncentrāciju sauc vielas daudzumu tilpuma vienībā, piem., grammo- molekulu, gramekvivalentu vai gramiõnu skaitu 1 litrā. Ja sistēma $KCl + HNO_3 \rightleftharpoons KNO_3 + HCl$ 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 $KCl + HNO_3$ molekulu sairšanas rodas jaunas KNO_3 un HCl molekulas, taču tai pašā laikā 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, p ā r b i d a l i d z s v a r u 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.

Reakcijas vai pretreakcijas pastiprināšanu vai pavājināšanu var panākt arī ar kādas līdzsvarā esošās vielas koncentrācijas p a m a z i n ā š a n u. 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 esošās vielas koncentrācijas pamazināšana veicina reakciju no otras puses.

64. §. Darbīgo jeb aktīvo masu likums. Apcerētās parādības par līdzsvara pārbīdīšanos atkarībā no reaģējošo vielu koncentrācijas maiņas var izteikt matēmatiskā 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 dala ar kreisajā pusē rakstīto vielu koncentrāciju reizinājumu un nolīdzinājumu raksta tā, lai reakcija būtu eksoterma un pretreakcija endoterma. 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.

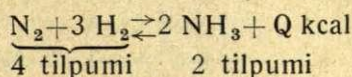
$$[\text{KNO}_3] = \frac{[\text{KCl}] \cdot [\text{HNO}_3]}{[\text{HCl}]} \cdot K$$

$[\text{KNO}_3]$ 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 varākām 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 **G u l d b e r g's** un **W a a g e** 1867. gadā.

65. §. Ārējā spiediena ietekme uz līdzsvara stāvokli ir manāma apgriezeniskās 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 pēaugums 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 stāvoklī ir dotas skaitliskās attieksmes procentos starp kreisajā un labajā pusē rakstītām vielām.

Spiediens atm.	N_2+3H_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 eksoterma, tad pretreakcija ir endoterma. Ja kāda sistēma atrodas līdzsvara stāvoklī pastāvīgā temperatūrā, tad temperatūras maiņa līdzsvaru izjauc. Ja reakcija ir eksoterma, tad tās norise prasa tādus apstākļus, lai reakcijā atdalītais siltums varētu izklist, tādēļ temperatūras pazemināšana veicina eksotermu reakciju; zemākā temperatūrā reakcijas siltums vieglāk var izklist nekā augstākā. Lai noritētu pretreakcija, kas ir endoterma, vielām siltums ir jāuzņem no ārienes, kas vieglāk notiek augstākā temperatūrā. Tādēļ temperatūras celšanās veicina pretreakciju. Vispār, temperatūras pazemināšana pārbīda līdzsvaru eksotermās reakcijās uz labo pusi, bet temperatūras paaugstināšana — pretējā virzienā. Šo likumību labi raksturo amonjaka sinteze no elementiem, kas ir eksoterma; pretējā reakcija — amonjaka sadalīšanās par brīvu slāpēkli un ūdeņradi ir endoterma. Līdzsvara skaitļus pie mainīgas temperatūras un nemainīga spiediena atrodam sekojošās tabulas I, II un III vertikālajās ailēs, kas atbilst spiedieniem I atm., 100 atm. un 200 atm.

Temperatūra	I (1 atm.)		II (100 atm.)		III (200 atm.)	
	N_2+3H_2 %	NH_3 %	N_2+3H_2 %	NH_3 %	N_2+3H_2 %	NH_3 %
200°	84,7	15,3	19,4	80,6	14,2	85,8
300°	97,8	2,2	47,0	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

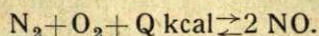
Ja temperatūra ir 200°, tad zem 1 atm. spiediena līdzsvara stāvoklim atbilst maisījums ar 15,3% NH₃ un 84,7% N₂+3 H₂; ja temperatūra ceļas līdz 700°, tad zem tā paša spiediena maisījumā līdzsvara stāvoklī ir tikai 0,02% NH₃.

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 ceļšanos. Istabas temperatūrā norit ļoti lēni arī eksotermās reakcijas, daudzas pat nemaz nenorit. Tādēļ bieži reakciju gaitu ievada ar sildīšanu. Temperatūrai ceļoties par 10 grādiem apmēram divkāršojas arī reakcijas ātrums.

Tā 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 eksotermās reakcijas izdara paaugstinātā temperatūrā, kur līdzsvara apstākļi gan ir neabvēlīgāki, bet kur reakcija norit ar praktiski izmantojamu ātrumu. Tādas reakcijas ir NH₃ iegūšana no elementiem (pie 500°), SO₂ oksidēšana ar gaisa skābekli par SO₃ (pie 380°) u. c. Istabas temperatūrā šās reakcijas nenorit, jo līdzsvara stāvoklis varētu iestāties tikai bezgalīgi ilgā laikā.

Līdzsvara „iesaldēšana“. To apstākli, ka zemās temperatūrās reakcijas norit ar mazu ātrumu un ka līdzsvars iestājas ļoti lēni, var derīgi izmantot dažās endotermās reakcijās. Ja līdzsvars iestātos momentāni visās temperatūrās, tad endotermo reakciju produktus zemās temperatūras nemaz nevarētu iegūt, jo temperatūrai kritoties tie atkal sadalītos. Bet tā kā reakcijas ātrums pamazinās apmēram divreiz, ja temperatūra kritas par 10°, tad zemās temperatūrās līdzsvars iestājas ļoti lēni. Ja kādas endotermās reakcijas produkti, kas iegūti augstā temperatūrā, atdziest ātrāk nekā spēj iestāties līdzsvars, tad, temperatūrai vēl vairāk pazeminoties, sistēma nonāk tādā temperatūrā, kur tā vispār vairs nespēj līdzsvaroties, jo reakcijas ātrums ir bezgalīgi mazs. Temperatūrai kritoties, pretreakcija kļūst arvienu gausāka, un ja istabas temperatūrā tā vairs nav novērojama, tad endotermālais reakcijas produkts var pastāvēt gadiem ilgi. Tādu strauju endotermās reakcijas produktu atdziesēšanu, kam nespēj sekot līdzsvara stāvoklis, sauc par līdzsvara iesaldēšanu. Klasisks piemērs tam ir slāpēkļa oksīda iegūšana no gaisa. Reakcija norit ļoti augstā temperatūrā un ir endoterma.



Līdzsvars iestājas pie 2500° 0,01 sek., 2100° 5 sek., bet pie 1500° 1¼ dienās. Reakcijas produktus lēni atdziesējot, dabū atpakaļ brīvus slāpēkli un skābekli, bet ātri atdziesējot var iegūt 1,5—2% NO no teoretiskā daudz-

ma. Istabas temperatūrā NO ir pilnīgi stabils, lai gan tā sadalīšanās reakcija ir eksoterma.

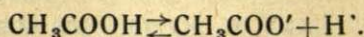
68. §. Katalizātori. Par katalizātoriem sauc vielas, kas ar savu klātbūti paātrina kādas reakcijas gaitu, bet kas pašas pie tam nepārmainās un neietilpst reakcijas produktos. Katalizātoru darbību līdz šim vēl nav izdevies pilnīgi noskaidrot. Visticamāks liekas uzskats, ka katalizātoriem piekrist starpnieku 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 MnO_2 un citi oksīdi veicina skābekļa atskaldīšanos no $KClO_3$. Var iedomāties, ka sākumā $KClO_3$ oksidē MnO_2 par kādu augstāku mangāna oksīdu, kas paaugstinātā temperatūrā tūlīt saskaldās par brīvu O_2 un MnO_2 . Platīna putekļi veicina skābekļa pievienošanos SO_2 gāzei. Te var iedomāties, ka Pt izšķīdina sevī skābekli un to atdala atomu veidā. Tāpat dzelzs, urans, 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 spaidis 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 endotermo reakciju, krišanās eksotermo. Ja pēkšņi paceļ temperatūru kādai līdzsvarā esošai sistēmai, tad sākas endoterma reakcija, un līdzsvars pārbīdās tā, ka daļa siltuma tiek saistīta (66) un pārvērsta par ķīmisko enerģiju, kādēļ sistēmas temperatūra, jaunam līdzsvaram iestājoties, krītas. Pēkšņa temperatūras pazemināšana, turpreti, ierosina eksotermu reakciju, un sistēmas temperatūra, iestājoties jaunam līdzsvaram, mazliet atkal paceļas. Tāpat ārējā spiediena pacelšana gāzveidīgo vielu reakcijā sekmē tādu reakciju, kas ir saistīta ar tilpuma samazināšanos, bet spiediena pamazināšana veicina reakciju, kuņas 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 apstākļu 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. gramiōnu un grammo-
lekulu 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 iōnu veidā ir $0,1 \times 0,013 = 0,0013$ gramekvivalentu. Tāda tad ir $\text{CH}_3\text{COO}'$ iōna un arī H' iōna koncentrācija, jo abi šie iōni 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

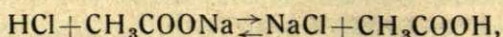
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}'] \cdot [\text{H}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,0013 \cdot 0,0013}{0,0987} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

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.

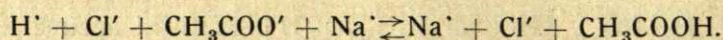
71. §. Kā var pamazināt H' un OH' ionu koncentrāciju. Analitiskā praksē bieži ir jāpamazina šķīduma skābums vai baziskums, neatšķaidot to pārāk daudz ar ūdeni un nepieliekot tam sārmu vai skābi.

Ja šķīdums ir skābs no kādas stipras skābes, tad H' iōnu 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, CH_3COONa , tad šķīdumā atrodas 4 iōni: H' , Cl' , Na' un $\text{CH}_3\text{COO}'$. Visi šie iōni pēc šo vielu disociācijas grāda ieiet šķīdumā ar lielu koncentrāciju, jo abas vielas ir stipri disociētas.

No šo iõnu citādas kombinācijas var rasties NaCl, kas arī ir stipri disociēts, un CH₃COOH. Pēdējā atrodas uz robežas starp vidējām un vājām skābēm. Tādēļ H' iõni, sastopoties ar CH₃COO' iõniem, savienojas par nedisociētu etiķskābi tik ilgi, līdz kamēr rodas līdzsvara stāvoklis starp H' un CH₃COO' iõnu 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



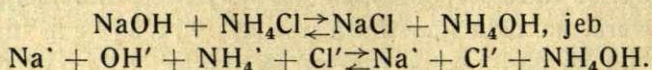
jeb iõnu nolīdzinājumā



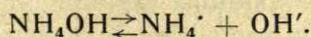
Ņemot vērā, ka CH₃COOH ir daudzreiz mazāk disociēta nekā HCl, tā šē ir ieviesta nolīdzinājumā nedisociētā veidā. Acetātiõni, kas šķīdumā ienāk stipri disociētā CH₃COONa veidā, saista H' iõnus un tā pamazina šķīduma skābumu.

Skaitliski H' iõnu koncentrācijas samazināšanos var aplēst no abu skābju disociācijas pakāpēm. HCl skābe 2 n 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' iõnu koncentrācijas samazināšanās būtu 66:0,2=330 reiz. Bet ja operētu ar 0,1 n šķīdumu, tad samazināšanās būtu 93:1,3≈70 reiz.

Līdzīgā kārtā var pamazināt OH' iõnu koncentrāciju, ja šķīdumam, kuŗā atrodas stipra baze, pieliek kādas vidējas vai vājas bāzes sāli. Tad stiprākā baze izspiež vajāko no sāls uz līdzsvara pamata, kas iestājas starp OH' iõniem un vājākas bāzes katiõniem.

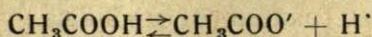


NH₄OH samērā ar NaOH ir maz disociēts ($\alpha=1,4\%$), tādēļ OH' iõnu koncentrāciju maisījumā noteic NH₄' iõnu koncentrācija līdzsvara reakcija



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' iõnu koncentrācijas samazināšanos var aplēst tāpat kā sistēmā 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 disociētās 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 anijons, 0,1 n šķīdumā ir disociētas pāri par 70%. Ievēdot sāli ar līdzīgu aniõnu vājas vai vidējas skābes šķīdumā, var dabūt šās skābes aniõnu koncentrāciju, kas 100 un vairāk reiz ir lielāka par aniõna 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⁺ iõnu koncentrācijām no vienas un nedisociētās CH₃COOH koncentrāciju no otras puses. Šā līdzsvara matematisko izteiksmi pēc darbīgo masu likuma dobū 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⁺ iõnu koncentrācijas aplēšanai arī tad, ja šķīdumā ir klāt CH₃COONa, kas lielā mērā paaugstina CH₃COO' iõnu 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 s a u s a (lai nemainītos tilpums un lai vienkāršāka būtu aplēse) CH₃COONa, kas tad arī būtu 0,1 n šķīdumā, un ar disociācijas gradu 86%, dabūtu CH₃COO' iõnu koncentrāciju

$$0,1 \times \frac{86}{100} = 0,086 \text{ gr. ekv./l. Pašas etiķskābes aniõnus CH}_3\text{COO}' \text{ var vērā}$$

neņemt: to samērā ir maz, un tie pazūd no šķīduma, savienojoties ar H⁺ iõniem. 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⁺ iõni būtu saistīti nedisociētā CH₃COOH, un [H⁺] būtu nulle. Tai laikā, kad [H⁺] mainās no 0,0013, kāda tā ir tīrā 0,1 n etiķskābē, līdz bezgalīgi mazam lielumam, [CH₃COOH] var mainīties tikai par 1,3%. Šā iemesla dēļ, nenodarot lielu kļūdu, darbīgo masu likuma izteiksmē var pieņemt [CH₃COOH] par pastāvīgu lielumu, pielīdzinot to visas etiķskābes koncen-

trācijai, šinī gadījumā — 0,1 gr. ekv./l. Tad dabū, ka H' iōnu koncentrācija ir pretēji proporcionāla CH₃COO' iōnu koncentrācijai.

$$[H'] = K \cdot \frac{0,1}{[CH_3COO']}$$

Tirā 0,1 n etiķskābē [CH₃COO'] = 0,0013: kopā ar 0,1 n CH₃COONa tā ir 0,086 jeb 86: 1,3 = 66 reiz lielāka. Tādēļ [H'] ir 66 reiz mazāka nekā tirā 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 5%. Pretējā gadījumā jāņem vērā arī nedisociētās daļas koncentrācijas maiņa, un tad [H'] ir aplēšama no otrās pakāpes nolīdzinājuma.

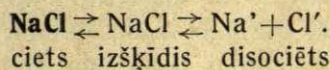
Pieliekot etiķskābei vēl vairāk CH₃COONa, H' iōnu koncentrāciju var samazināt 500 un vēl vairāk reiz. To pašu var teikt par visām citām v i d ē j ā m un v ā j ā m skābēm.

Līdzīgā kārtā var samazināt OH' iōnu koncentrāciju v i d ē j ā s un v ā j ā s bazēs, pieliekot kādu šās bāzes sāli. Ja pie NH₄OH, kas 0,1 n šķīdumā ir disociēts 1,4%, pieliek ekvivalentu daudzumu NH₄Cl, tad OH' iōnu koncentrācija samazinās apm. 66 reiz, jo abas vielas ir gandrīz tāpat disociētas kā CH₃COOH un CH₃COONa. Pieliekot vēl lielāku daudzumu NH₄Cl, OH' iōnu koncentrāciju NH₄OH šķīdumā var samazināt 500 un vēl vairāk reiz. To pašu var teikt arī par citām vidējām un vājām bazēm.

72. §. Buferu šķīdumi. Vidēju vai vāju skābju maisījumus ar šo skābju sālīm un vidēju vai vāju bāžu maisījumus ar šo bāžu sālīm sauc par b u f e r u šķīdumiem. Tādus šķīdumus ar noteiktu sastāvu un zināmu H' un OH' iōnu koncentrāciju lieto par standartšķīdumiem analitiskajā praksē salīdzināšanai, kad eksperimentāli jānosaka H' un OH' iōnu koncentrācija kādā šķīdumā.

Šķīdības jeb iōnu reizinājums.

73. §. Elektrolīta līdzsvars p i e s ā t i n ā t ā šķīdumā atrodas īpatējā stāvoklī. Lai šķīdums būtu piesātināts, tam vajag būt līdzsvarā ar to cieto vielu, ar kuru tas ir piesātināts. Ja šķīdumā vielas koncentrācija mazinātos 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 rēgulē 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*)

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

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

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

Nolīdzinājuma kreisās puses izteiksme ir izšķīdinātās vielas katiōna un aniōna koncentrāciju reizinājums, bet labajā pusē ir pastāvīgs skaitlis. No tā izriet, ka katiōna koncentrācija piesātinātā šķīdumā ir pretēji proporcionāla aniōna koncentrācijai. Pastāvīgais skaitlis ir katrai sālij raksturīgs lielums, un to sauc par iōnu reizinājumu jeb šķīdības reizinājumu, kas nosaka šo iōnu koeksistenci piesātinātā šķīdumā. Ja pieaugtu katiōna koncentrācija, bet aniōna koncentrācija paliktu tāda pati kā piesātinātā šķīdumā, tad iōnu reizinājums resp. šķīdības reizinājums iznāktu lielāks par šai sālij raksturīgo skaitli; tas nozīmētu, ka šķīdums ir pārsātināts, tādēļ daļa izšķīdinātās vielas izkristalizētos. Tas pats notiktu, ja pieaugtu aniōna koncentrācija. Par to var eksperimentāli pārliecināties, 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' , otrajā Cl' koncentrācija, un iōnu reizinājums abos gadījumos kļūst lielāks par konstantu K. No tā izriet likumība: vielas šķīdība pamazinās, ja šķīdumā ieved kādu citu vielu, kurai ir kopējs iōns 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 reaģenta pārkums sekmē pilnīgāku nogulsnēšanu.

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

Formula	Šķīdība		Šķīdības reizinājums	Formula	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 ⁻³	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

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

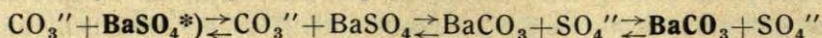
75. §. Kā var pārvērst BaSO₄ par BaCO₃. Tirā ūdenī BaSO₄ šķīst ļoti maz, tikai $1,1 \cdot 10^{-5}$ gr. mol. litrā. BaSO₄ šķīdības reizinājums ir $[Ba^{''}] \cdot [SO_4^{''}] = [1,1 \cdot 10^{-5}]^2 = 1,2 \cdot 10^{-10}$. BaCO₃ šķīst $8,6 \cdot 10^{-5}$ gr. mol. litrā (apm. 8 reiz vairāk nekā BaSO₄), un tā šķīdības reizinājums ir $[Ba^{''}] [CO_3^{''}] = [8,6 \cdot 10^{-5}]^2 = 7,4 \cdot 10^{-9}$. Visos gadījumos no ionu kombinācijām šķīdumā stabilāka ir tā viela, kuŗa mazāk šķīst; tā pirmā rada pārsātinātu ķīdumu 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), kur CO₃^{''} ióna konc. ir liela, apm. 1 gramiõns litrā. Ieliekot šo skaitli BaCO₃ šķīdības reizinājumā, dabū

$$[Ba^{''}] \cdot [CO_3^{''}] = 7,4 \cdot 10^{-9}; \quad [Ba^{''}] \cdot [1] = 7,4 \cdot 10^{-9},$$

no kurienes dabū

$$[Ba^{''}] = \frac{7,4 \cdot 10^{-9}}{[CO_3^{''}]} = \frac{7,4 \cdot 10^{-9}}{1} = 7,4 \cdot 10^{-9}.$$

Tirā ūdenī no izšķīdušā BaCO₃ $[Ba^{''}] = 8,6 \cdot 10^{-5}$ gramiõnu litrā, bet Na₂CO₃ šķīdumā $[Ba^{''}] = 7,4 \cdot 10^{-9}$. No kopējā CO₃^{''} ióna ievēšanas šķīdumā BaCO₃ šķīdība ir pamazinājusies $8,6 \cdot 10^{-5} : 7,4 \cdot 10^{-9} = 11600$ reiz. Turpretī BaSO₄ šķīdība Na₂CO₃ šķīdumā ir tādi pati kā tirā ūdenī, jo tam ar Na₂CO₃ nav kopēja ióna. Tādēļ koncentrētā Na₂CO₃ šķīdumā BaSO₄ pamazām pārvēršas par BaCO₃.



Ciets BaSO₄ izšķīst, iónizējas, šķīdības reizinājums $[Ba^{''}] \cdot [CO_3^{''}]$ pieaug šķīdums kļūst pārsātināts ar BaCO₃, tādēļ tas izkristalizējas, bet šķīdumā paliek SO₄^{''} iõni. Tas turpinās tik ilgi, līdz kamēr SO₄^{''} iõnu koncentrācija pieaug tik liela, ka nospiež BaSO₄ šķīdību līdz BaCO₃ šķīdībai. Tad iestājas līdzsvars starp BaSO₄^{''} + CO₃^{''} no vienas un BaCO₃ + SO₄^{''} no otras puses, Ja Na₂CO₃ šķīdumu, kas satur kaitīgos SO₄^{''} iõnus, bet gandrīz nemaz nesatur Ba^{''}, nolej un tai vietā ņem jaunu Na₂CO₃ šķīdumu, tad BaSO₄ pārvēršanās par BaCO₃ turpinās, līdz kamēr šķīdumā atkal sakrājas SO₄^{''} iõni. Atkārtojot šo operāciju katreiz ar jaunu Na₂CO šķīdumu, visu BaSO₄ var pārvērst par BaCO₃. Lai ātrāk iestātos līdzsvars, maisījumu vāra 15—20 min., to bieži saskalojot.

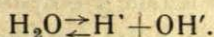
Ar 100 cm³ 4 n Na₂CO₃ šķīduma vienreiz novārot var pārvērst apm. 1 g BaSO₄ par BaCO₃.

Vēl gludāk norit pārvēršana, ja BaSO₄ sakausē ar 4 reiz lielāku daudzumu NaKCO₃ platīna tīģelī: te abas vielas ir šķīdrā veidā, tādēļ pārvēršanās norit vieglāk. Sakausējumam ņem nevis tīru Na₂CO₃ un ne tīru K₂CO₃, bet abu šo vielu maisījumu, jo tad kušanas punkts ir zemāks, ap 700°. Katra no tām atsevišķi kūst virs 800°.

*) Trekni iespiestie savienojumi apzīmē cietu vielu vai nogulsnes.

76. §. Ūdens disociācija.

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



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

Ūdens disociācijas konstanta jeb iēnu reizinājums ir

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

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

Viena no ūdens savādībām ir tā, ka ūdens disociācijas grāds ir ļoti atkarīgs no temperatūras. Kamēr citi elektrolīti maina savu disociācijas grādu temperatūras robežās no 0° līdz 100° tik par dažām simtdaļām, ūdens disociācijas grāds tai pašā temperatūras intervālā mainās lielā mērā; pie 100° tas ir 22 reiz lielāks nekā pie 0° . Pie 0° $[\text{H}'] = [\text{OH}'] = 10^{-7,74}$, pie 18° $10^{-7,12}$, pie 23° 10^{-7} , pie 50° $10^{-6,63}$ un pie 100° $10^{6,12}$. Disociācijas konstanta jeb iēnu reizinājums dažādās temperatūrās ir $[\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] = [\text{H}']^2$. Pie 100° tā ir $10^{-6,12} \cdot 10^{-6,12} = 10^{-12,24}$.

Hidrolīze.

77. §. Tas apstākļis, ka arī ūdens elektrolītiski disociējas un rada H' un OH' iēnus, ietekmē līdzsvaru dažu sāļu elektrolītiskajā disociācijā. Ūdens iēni nostājas līdzsvarā ar izšķīdinātās sāls katiēnu un aniēnu. Apzīmējot sāls katiēnu ar Me' un aniēnu ar A' , dabū šādas četras savstarpīgi saistītas līdzsvara reakcijas:

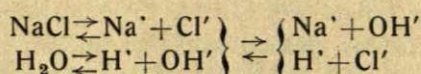


Tādā kārtā ūdens iēnu ietekmēta, sāls pa daļai hidrolizējas par brīvu bazi un brīvu skābi, un līdzsvarā piedalās četras vielas un četri iēni. Cik atrodas šķīdumā brīvas skābes un brīvas bāzes, atkarājas

galvenā kārtā no brīvās skābes un brīvās bāzes stipruma (disociācijas grada), pa daļai arī no šķīduma koncentrācijas un temperatūras.

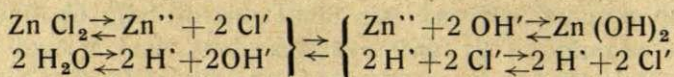
Attiecībā uz hidrolīzi sāļi iedala 4 grupās.

1. Ja sāļš sastāv no stipras bāzes katiōna un stipras skābes aniōna, tad hidrolīzes praktiski nav.

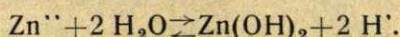


Šīnī gadījumā ūdens šķīdumā gan sastopas Na' iōni ar OH' iōniem un H' iōni ar Cl' iōniem, bet tā kā NaOH un HCl , kas te varētu rasties, ir stipri disociēti, tad nedisociēta bāze un nedisociēta skābe nerodas, tādēļ līdzsvars starp H' un OH' iōnu koncentrācijām, kāds tas ir tīrā ūdenī, netiek traucēts. Tādas sāļš šķīdumā H' un OH' iōnu koncentrācija ir tāda pati kā tīrā ūdenī. Tādēļ šķīduma reakcija ir neitrāla.

2. Ja sāļš sastāv no vidējas vai vājas bāzes katiōna un stipras skābes aniōna, tad sāļš ir maz hidrolīzēta.

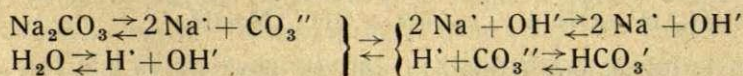


Šīnī gadījumā OH' iōni, sastopoties ar Zn'' iōniem, veido nedisociētu bāzi $\text{Zn}(\text{OH})_2$: pamazinās OH' iōnu koncentrācija, un zūd līdzsvars ūdens disociācijas reakcijā. Lai atkal iestātos līdzsvars, jaunas ūdens molekulas saskaldās, jo pēc dinamiskā līdzsvara principa te tiek sekmēta reakcija no kreisās puses uz labo. Tas norit tik ilgi, kamēr atkal iestājas līdzsvara stāvoklis starp H' un OH' iōnu koncentrācijām. Rezultātā šķīdumā rodas daudz vairāk H' iōnu nekā OH' iōnu, tādēļ šķīdumam ir skāba reakcija. Hidrolīzes tiešais cēlonis ir vājās bāzes katiōns Zn'' , kas, saistīdams OH' iōnus, traucē līdzsvaru un sekmē ūdens molekulu disociāciju. Šai gadījumā hidrolīzes reakcijas nolīdzinājumu var rakstīt arī tā:



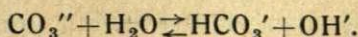
Hidrolīzes grāds (hidrolīzētās daļas attieksme pret visu izšķīdināto vielu procentos) šai sāļu grupā ir mazs, bet dažos atsevišķos gadījumos, kad hidrolīzē atbrīvotā bāze izkrīt nogulšņu veidā, tas var būt arī ļoti liels, piem., pie Bi''' , Sb''' , Sn'''' un Hg' sāļim.

3. Ja sāļš sastāv no stipras bāzes katiōna un vidējas vai vājas skābes aniōna, arī tad sāļš ir maz hidrolīzēta.



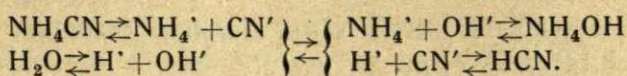
Šīnī gadījumā hidrolīzes cēlonis ir CO_3'' iōns. Sastopoties ar H' iōniem, tas rada nedisociētu bikarbonātiōnu, HCO_3' . Šķīdumā pamazinās H' iōnu

koncentrācija, bet OH' iōnu koncentrācija pieaug no H₂O molekulu disociācijas.



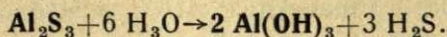
Šķīdumam ir baziska reakcija no OH' iōnu pārākuma. Hidrolīzes grāds ir mazs, izņemot gadījumus, kad vājā skābe izkrīt nogulšņu veidā, kā piem., HSbO₃, vai paliek šķīdumā kā kolloids, kā piem., H₂SiO₃. Tad hidrolīzes grāds var būt arī liels.

4. Ja sāls sastāv no vidējas vai vājas bāzes katiōna un vidējas vai vājas skābes aniōna, tad hidrolīzes grāds ir liels, dažos gadījumos līdz 100%. Dažas tādas sāļis, ūdenim klātesot, nemaz nav iegūstamas. Šinī gadījumā par hidrolīzes cēloni ir abi sāļi iōni: katiōns saista OH' iōnus, aniōns-H' iōnus. Tā kā ūdens disociācijas reakcijā $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}' + \text{OH}'$ labajā pusē abu iōnu koncentrācijas pamazinās, tad reakcija norit no kreisās puses uz labo tik ilgi, kamēr šķīdumā sakrājas H' un OH' iōni tādā daudzumā, ka to koncentrāciju reizinājums atbilst konstantai K (79).



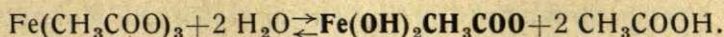
Kāda būs šķīduma reakcija uz lakmusu, nosaka hidrolīzē atbrīvotās bāzes un skābes relatīvais stiprums. Šinī gadījumā bāze NH₄OH ar disociācijas grādu 1,4% ir 200 reiz stiprāka par skābi HCN, kuŗas disociācijas grāds ir 0,007%; tādēļ reakcija ir stipri baziska.

Ja hidrolīzes rezultātā rodas produkti, kas nogulšņu veidā vai gāzes veidā aiziet no līdzsvara sfairas, tad hidrolīze gandrīz vienmēr ir pilnīga (100%). Tādas sāļis, kam šāda hidrolīzes gaita, var iegūt tikai sausa ceļā un sausumā uzglabāt, piem., Al₂S₃ var iegūt, ja uz sakarsētām alumīnija skaidiņām iedarbojas ar sēru. Ūdenī Al₂S₃ pilnīgi sadalās.



Tāpat izturas arī chrōmisulfīds, Cr₂S₃.

Temperātūras un atšķaidījuma ietekme uz hidrolīzes grādu. Temperatūrai ceļoties pieaug arī H' un OH' iōnu koncentrācija ūdenī; reizē ar to pieaug arī hidrolīzes grāds. Alumīnija un dzelzs acetāti, kas istabas temperatūrā gan ir stipri hidrolizēti, bet nogulšnes nerada, 100° temperatūrā nogulsnējas pilnīgi, jo OH' iōnu koncentrācija tad ir diezgan liela, lai rastos oksiacetāti.



Lielākā atšķaidījumā arī hidrolīzes grāds ir lielāks. Lielākā ūdens daudzumā uz vienu un to pašu sāļi daudzumu iznāk lielāks skaits H' un OH' iōnu, kas reaģē ar izšķīdinātās sāļi aniōnu un katiōnu.

78. §. Dažu sāļu hidrolizes grads. Pirmās grupas sālim, kas sastāv no stipras bāzes katiōna un stipras skābes aniōna, 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 iōniem pieder stiprai bāzei vai skābei, bet otrs vājai, hidrolizes grads arī nav liels. Pat tad, ja otrs iōns 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 temperātūrā šim sālim hidrolizes grads nav liels: NH_4Cl pie 100° tikai 0,14 %, CuCl_2 pie 85° 0,3 %.

Izņēmums ir sāļi ar trīsvērtīgiem katiōniem. Jau istabas temperātūrā 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 ceturtais grupas sāļi. Te hidrolizes grads ir liels, bet vienmēr atkarīgs no bāzes un skābes stipruma. Ja ceļas temperātūra, tad diezgan ātri pieaug arī hidrolizes grads. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,1 n šķīdumā istabas temperātūrā ir hidrolizēts 0,37 %, bet pie 100° jau 9 %. NH_4CN istabas temperātūrā ir hidrolizēts ap 30 %, bet paaugstinātā temperātūrā pilnīgi sadalās. Tāpat $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ istabas temperātūrā pirmajā pakāpē ir hidrolizēts 48 %, bet pie 100° pilnīgi.

Jāpiegriež vērība arī tam apstāklim, ka hidrolizētās sāļi šķīduma skābums vai baziskums nav atkarīgs vienīgi no tā, cik stipri sāļi ir hidrolizēti, 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 sāļi. Šo skaitli vēl daudzkreiz pamazina NH_4^+ iōni, kas lielā daudzumā atrodas šķīdumā; turpretī KOH disociāciju K^+ iōni nepamazina.

Sāļu hidrolizes gradu noteic eksperimentālā ceļā ar dažādām reakcijām. Binārām sāļim to viegli var aplēst no līdzsvara un disociācijas konstantām.

Skābes un bāzes stipruma apzīmēšana skaitļiem.

79. §. Laboratorijā skābju un bažu koncentrāciju parasti apzīmē pēc normālītātes: 2 n, 1 n, 0,1 n, apzīmējot tādā kārtā gramekvivalentu skaitu 1 litrā šķīduma. Pēc šāda apzīmējuma iznāk, ka 0,1 n CH_3COOH skābe ir tikpat stipra kā 0,1 n HCl skābe, jo abas tās, ņemtas vienādā daudzumā, spēj neitrālizēt 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' iōniem neitrālizējoties ar bāzes OH' iōniem, nepārtraukti norit no kreisās uz labo pusi, līdz kamēr visa skābe ir neitrālizēta. To pašu var teikt par bāzem: 0,1 n NaOH un 0,1 n NH_4OH , ja tās ņemtas vienādā tilpumā, spēj neitrālizēt vienādus skābes daudzumus. Šādu skābes un bāzes stipruma apzīmējumu pēc normālītātes sauc par titrimetrisko jeb potenciālo stiprumu.

Turpretī, ja salīdzina H' iōnu koncentrāciju, kāda tā ir 0,1 n HCl skābē, ar 0,1 n CH_3COOH skābes H' iōnu 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' iōnu koncentrācijas, norit HCl skābē ar citādu ātrumu nekā tādas pašas normālītātes 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 faktiskā skābes vai bāzes stipruma, t. i. H' un OH' iōnu 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' iōnu koncentrācijai, šķiet, visparocīgāk būtu izteikt H' un OH' iōnu koncentrāciju skaitļos ikuņķā atsevišķā gadījumā. Patiesībā vajaga apzīmēt tikai vienu, piem., H' iōna koncentrāciju; OH' iōna koncentrāciju tad var atrast no ūdens disociācijas konstantas (76):

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

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 kuņķā 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 apzīmētā H' iona koncentrācija. Pieliekot pie *P* citu indekšu, 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' koncentrāciju, 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.

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

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 kātrā ar P_H var apzīmēt arī OH' koncentrācijas, jo H' iōni ir sastopami arī baziskos šķīdumos, tikai to koncentrācija ir maza. Tāpat OH' iōni 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

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

skābe, tad $[H'] = 0,1 \cdot 0,013 = 0,0013$, $P_H = -\lg 0,0013 = -\overline{3},11 = 2,89$. Šī gadījumā tālākā atšķaidījumā nevar pieņemt, ka skābe ir pilnīgi disociēta, jo etiķskābe vispār ir maz disociēta; disociācijas grāds 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 grādu 90% $[OH'] = 0,1 \cdot 0,90 = 0,09$. $\lg 0,09 = \overline{2},95 = -1,05$; $[OH'] = 10^{-1,05}$ un $P_{OH} = 1,05$. $P_H = 14 - 1,05 = 12,95$. Viens gramekvivalents H' iōnu 0,1 n NaOH šķīdumā atrodas 10 biljonus 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 sārtā 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. Šīni krāsas pārjās intervālā indikātora nokrāsa ir nenoteikta.

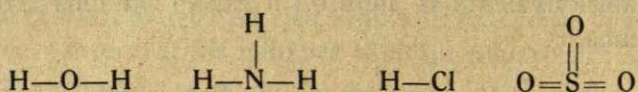
Metiloranžam	}	ir nenoteikta nokrāsa, ja $P_H =$	{	3,1—4,4
Lakmusam				6—8
Fenolftaleīnam				8,2—10

Šie skaitļi rāda, ka metiloranžs ir noteikti sārtā 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 sārtā 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

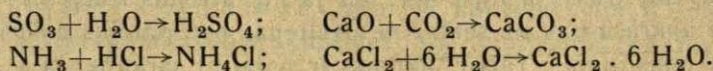
83. §. Pirmās pakāpes savienojumi. Tie ir tādi, kas sastāv tikai no 2 elementiem, piem., H_2O , NH_3 , SO_3 , HCl . Šo savienojumu rašanos no elementiem izskaidro ar ķīmisko tieksmi jeb afinitāti. Spēki, kas liek diviem elementiem savienoties un satur divu dažādu elementu atomus kopā,

ir atomu valenču spēki. Divvērtīgais skābekļa atoms saista pie sevis divus vienvērtīgus ūdeņraža atomus; tāpat trīsvērtīgais slāpēkļa atoms saista 3, vienvērtīgais hlōra atoms 1 ūdeņraža atomu. Tā kā skābekļa atomam ir 2 valences, tad sešvērtīgais sēra atoms var saistīt 3 divvērtīgus skābekļa atomus. Šādu atomu savstarpēju saištību kvalitatīvi un kvantitatīvi izteic ar $K e k u l e$ ievestām struktūras formulām, kur katra svītriņa apzīmē vienu veselu, nedalāmu vērtību jeb valenci.



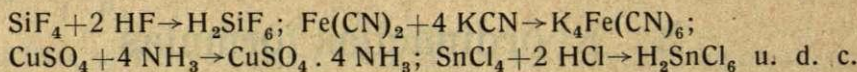
Skābekļa, slāpēkļa, chlōra un sēra atomiem te ir vislielākais iespējamais valenču skaits, jo nav pazīstams neviens pirmās pakāpes skābekļa savienojums, kur pie viena atoma būtu saistīti vairāk nekā 2 ūdeņraža atomi; tāpat nav pazīstams neviens pirmās pakāpes slāpēkļa savienojums, kur pie viena atoma būtu vairāk nekā 3 ūdeņraža atomi, un nav arī tādu sēra savienojumu, kuŗā 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 šīs reakcijas ir eksotermas, 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:



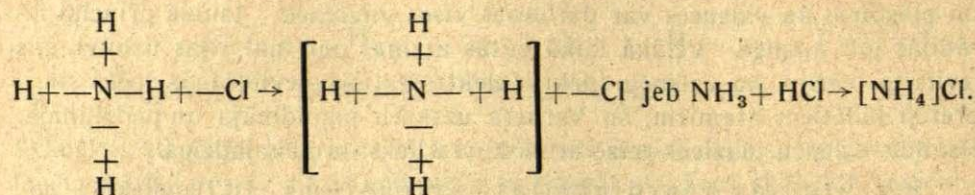
Visi šie savienojumi ir augstākās pakāpes savienojumi. To rašanos nevarēja izskaidrot ar veco valenču teoriju un nevarēja arī sastādīt šiem savienojumiem struktūras formulas. Tādu savienojumu bija vairāk tūkstošu.

85. §. Vernera koordinācijas teōrija. Šveices ķīmiķis A. V e r n e r s (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 teōrija pieņēma, ka valences spēks ir nedalāms un ka tas atrodas noteiktā atoma vietā un darbojas noteiktā virzienā. Jaunā teōrija turpreti 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 teōriju, ka valenču spēki ir elektrostātiski pievilksnās spēki starp pretēji lādētiem atomiem, šo Vernera uzskatu papildināja un padziļināja. Papildu valenču jēdziens reizē ar to kļuva lieks un nevajadzīgs.

Kā veidojas koordinācijas savienojumi. HCl molekulā pozitīvais H' iōns pievelk Cl' iōnu; 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 neitrālitate 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, attieksmē pret citām molekulām, kas atrodas relatīvi tālu nost, NH₃ molekula ir elektriski neitrāla. Bet ja NH₃ molekulai tuvojas HCl molekula vai H' iōns, 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 NH₃ 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' iōnu pret negatīvi lādēto N atomu un Cl' iōnu nost no tā. Pozitīvi lādēto H' iōnu pievelk negatīvi lādētais H atoms ar 3 lādiņiem, bet to atgrūž 3 pozitīvi lādētie H atomi. Tā kā N atoms ir tuvāk H' iōnam nekā jebkurš no H atomiem, tad pievilksnās spēks ir lielāks par atgrūšanās spēku. Tādēļ H' iōns tuvojas N atomam. Reizē ar to tiek vājināta saite starp H' iōnu un Cl' iōnu, jo negatīvi lādētais N atoms atgrūž negatīvo Cl' iōnu. Arī visi trīs H atomi NH₃ 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 amoniija iōnu, kam uz ārieni ir viens plus lādiņš (algebriskā summa). Cl' iōns ir atbīdīts tālāk nost; ar savu minus lādiņu tas līdzsvaro amoniija iōna plus lādiņu. Cl' iōns nav sasītijs 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 amoniija iōnu. Simboliski to izsaka ar šķautnainām iekavām ap amoniija iōnu.



To, kas atrodas iekavās, sauc par iekšējo sfairu. Ar to ir pasacīts, ka atomi iekšējā sfairā atrodas tuvu viens otra un ir stipri saistīti. Cl' iōns ir atgrūsts ārējā sfairā; tas atrodas relatīvi tālu nost, tādēļ starp amoniija iōnu un Cl' iōnu ir vāja iōnogeneņa saitiņa. Telpā $[\text{NH}_4]'$ iōna konfigurāciju var iedomāties kā tetraedru, kuŗa centrā atrodas N atoms, bet četros kaktos 4 H atomi.

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

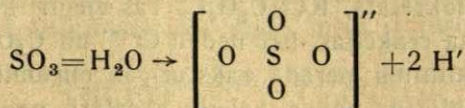
86. §. Koordinācijas skaitlis. Ja pielaiž, ka valenču spēki var darboties visos virzienos, tad jāpielaiž arī, ka vienai pirmās pakāpes savienojuma molekulai var pievienoties vairāk citu molekulu. Bet cik tad īsti?

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 centrālā iōnam) ir tāds raksturīgs skaitlis, kas rāda, cik citu atomu vai atomu grupu (iōnu) 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 iōni un molekulas. Ap lielāku atomu var sastāties vairāk nekā ap mazu. Arī pašu ligandu, t. i. to iōnu 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 iōnus vai atomu grupas. Tādēļ saka, ka attiecībā pret chlōru oglekļa koordinācijas skaitlis ir 4. Savienojumā CCl_4 ogleklis ir koordinātiīvi piesātināts; te visas koordinā-

cijas vietas ir aizņemtas. Sn^{++++} iōns ir lielāks par pozitīvi četrvērtīgo C atomu; ap Sn^{++++} iōnu var sastāties 6 Cl' iōni, jo SnCl_4 pievieno vēl 2 HCl un veido kompleksu alvas chlōrūdeņraža skābi, $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$. Sn^{++++} koordinācijas skaitlis, attieksmē pret Cl' ir 6; tādēļ savienojums SnCl_4 nav koordinātīvi piesātināts. Ap Si^{++++} atomu var sastāties 4 Cl' iōni, bet ne vairāk, tādēļ SiCl_4 sev nepievieno HCl molekulas. Attieksmē pret Cl' iōnu pozitīvi četrvērtīgam Si atomam ir koordinācijas skaitlis 4. Bet mazākie F' iōni ap to pašu Si^{++++} var sastāties 6, kā tas redzams no savienojuma $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Ja telpa ap centrālatomu visa ir aizņemta, tad savienojums ir koordinātīvi piesātināts; tāda savienojuma molekula nevar sev pievienot vēl kādu citu iōnu vai atomu grupu. Ja telpa ap centrālo atomu nav visa aizņemta, tad savienojums nav koordinātīvi piesātināts un tad ir iespējama vēl citu ligandu pievienošanās. Cēlonis, kādēļ savienojas divi pirmās pakāpes savienojumi un veido augstākas pakāpes savienojumu, ir apstākļi, ka viens no šiem pirmās pakāpes savienojumiem ir koordinātīvi nepiesātināts.

Tādēļ var teikt, ka SO_3 pievieno H_2O aiz tā iemesla, ka tas nav koordinātīvi piesātināts un ka 3 skābekļa atomi neaizņem visu telpu ap S atomu, jo sešvērtīgā sēra koordinācijas skaitlis attieksmē uz skābekli ir 4. Pozitīvi lādētais S atoms ieviek iekšējā sfairā vēl ceturto O atomu no ūdens molekulas, bet abus ūdeņraža atomus izgrūž ārējā sfairā, kur tie ir ļoti vāji saistīti pie kompleksā iōna un tādēļ viegli atšķeļas nost.



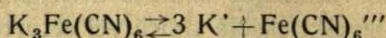
Mazākajam C un tāpat arī N atomam attieksmē pret skābekli ir koordinācijas skaitlis 3. Tādēļ CO_2 var vēl pievienot vienu O atomu, piem., no CaO molekulas: veidojas iekšējā sfaira $[\text{CO}_3]'$, kurai pievienots Ca^{++} iōns, kas atrodas ārējā sfairā. Dzelzs atomam Fe^{++} attieksmē pret CN' iōnu ir koordinācijas skaitlis 6, tādēļ ap Fe^{++} iōnu sastājas 6 CN' iōni un veido kompleksa iekšējo sfairu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{++++}$, bet ārpusē paliek 4 K' iōni. Cr^{+++} iōnam attieksmē 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 iōni atrodas ārējā sfairā 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 sfairās var iedomāties arī tādām skābēm, kuru struktūras formulas varēja

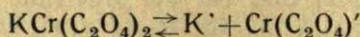
sastādīt arī pēc vecās valenču teorijas un kuņas ir stipri disociētas, kā $H_2[SO_4]$, $H[NO_3]$, $H[MnO_4]$, $H[ClO_4]$. Arī daudzos citos gadījumos koordinācijas formulas labāk izskaidro savienojumu īpašības nekā vecās valenču formulās.

Kompleksie savienojumi un divkāršās sāļis.

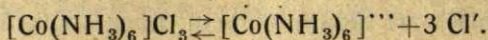
87. §. Kompleksie iōni rodas no vienkāršu iōnu savienošanās vai arī no vienkārša iōna un kādas neitrālas vielas molekulām. $Fe(CN)_6'''$ iōns ir Fe''' un 6 CN' iōnu savienojums. $K_3Fe(CN)_6$ šķīdumā nav brīvu Fe''' un CN' iōnu, bet ir vienkāršais K' iōns un kompleksais $Fe(CN)_6'''$ iōns. Par to var pārliecināties ar reakcijām. Natrija hidrotartrāts dod ar $K_3Fe(CN)_6$ šķīdumu kalija hidrotartrāta nogulsnes, kas pierāda, ka kalija iōns te darbojas. Bet ammonija hidroksids nogulsnes nerada, tādēļ jāpieņem, ka šķīdumā Fe''' iōna nav. Sudraba nitrāts rada sarkanbrūnās nogulsnes, kas satur arī visu dzelzi; nogulsnes viegli šķīst ammonjakā. Ja šķīdumā būtu bijuši CN' iōni, tad rastos baltās $AgCN$ nogulsnes, kas grūti šķīst ammonjakā. Tas rāda, ka šķīdumā nav arī CN' iōnu. Tā kā sarkanbrūnajās nogulsnēs atrodas visi CN' iōni un visa dzelzs, kas vienmēr izkrīt kopā, tad jāpieņem, ka kalija ferricianīda disociācija norit šādā kārtā:



Otrs piemērs, kas rāda, ka kompleksā iōnā savienoto vienkāršo iōnu raksturīgās īpašības ir gājušas zudumā vai vismaz ir pavājinātas, ir kompleksais kalija chrōmioksalāts, $KCr(C_2O_4)_2$. Tas viegli šķīst ūdenī, un šķīdums dod gan K' iōna reakcijas, bet nedod Cr''' un C_2O_4'' iōnu reakcijas. Ammonjaks ar šo šķīdumu nerada raksturīgās chrōmihidroksīda nogulsnes, tāpat kalcijs chlōrīds nedod kalcijs oksalāta nogulsnes. Tas rāda, ka šķīdumā nav brīvu ne Cr''' , ne C_2O_4'' iōnu. Tādēļ ir jāpieņem, ka kompleksā kalija chrōmioksalāta disociācija norit šādi:

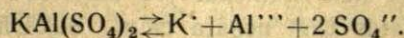


Tāpat kompleksajā $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ sāļi ar reakcijām nevar pierādīt ne Co''' iōna, ne NH_3 klātbūti. Šās sāļis šķīdumam ūdenī ir gandrīz neitrāla reakcija, kas nevarētu būt, ja NH_3 molekulas būtu brīvas. Stipras skābes arī neiedarbojas uz sāli saistītajām NH_3 molekulām un tās neneitrālizē. Ja šo sāli karsē ar H_2SO_4 skābi, tad atdalās HCl , un chlōrīds pārvēršas par sulfātu, bet visas sešas NH_3 molekulas paliek kā bijušas. Tādēļ jāpieņem, ka NH_3 molekulas atrodas iekšējā sfairā cieši saistītas pie Co''' iōna; tās neatskaldās un reakcijā nedarbojas. Turpretī Cl' un SO_4'' iōni dod visas raksturīgās reakcijas. Saskaņā ar to kompleksā kobaltiheksamminchlōrīda disociāciju var izteikt ar nolīdzinājumu.



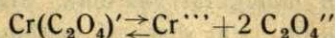
Šini piemērā ir redzams, ka kompleksa iekšējā sfairā saistītie Co^{+++} iōns un elektriski neitrālās NH_3 molekulas ir zaudējušas savas raksturīgās īpašības.

Citos gadījumos vielas, kas sastādās no 3 dažādiem iōniem, izturas citādi. Tā kalija aluminiņa sulfāts jeb alauns rāda visu triju tanī ietilpstošo iōnu reakcijas: natrija hidrotartrāts noglusne kalija hidrotartrātu, ammonjaks nogulsnē aluminiņa hidroksidu un barija chlōrīds noglūsnē barija sulfātu. Saskaņā ar šām reakcijām ir jāpieņem, ka alauna disociācija norit pēc nolīdzinājuma.

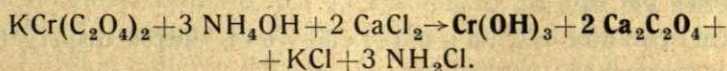


Šādas sālis mēdz saukt par divkāršām; tās atšķiras no kompleksajām ar to, ka divkāršajās sālis visi iōni patur savas raksturīgās īpašības.

Tomēr šāds šķirojums nav iespējams, un robeža starp kompleksām un divkāršām sālim nav asi novelkama. Augstāk apcerētie piemēri ir ņemti no divām galējībām. Ir pazīstami tādi kompleksi iōni, kas disociācijas reakcijā pa daļai saskaldās savās vienkāršajās sastāvdaļās. Tādi ir daudz kompleksi 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 kompleksi cianīdi, 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^{+++} iōns zaudē visas ciangrupas un pārvēršas par vienkāršu Fe^{+++} iōnu. Tas rāda, ka kompleksais $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$ iōns tomēr ir disociēts, kaut arī mazā mērā. Tāpat sadalās kompleksais $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ iōns, ja tam reizē pieliek NH_4OH un CaCl_2 , t. i. ja reizē noglūsnē abas kompleksa sastāvdaļas. Tādēļ ir jāpieņem, ka kompleksais chrōmioksalātiōns mazā mērā ir disociēts:



Abi labajā pusē rakstītie iōni noglūsnējas un aiziet no līdzsvara sfairas, tādēļ disociācijas reakcija norit no kreisās puses uz labo, kamēr visa sāls sadalījusies:



Tāpat ir pazīstamas tādas divkāršās sālis, kurās iōnu 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 katiōnu un vidējas skābes aniōnu. Turpreti vienkāršās antimona sālis 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 komplekso sāļu grupas.

XI. Vielas kolloidais stāvoklis

88. §. Angļu ķīmiķis T. G r a h a m's (lasi Grēems) 1861. g. pētīja izšķīdinātu vielu difūziju 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, kurā 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 = lime). 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 iedalījumiem ir tikai vairs vēsturiska nozīme. Daudzas vielas, ko agrāk uzskatīja par kolloidām, tagad ir iegūtas kristalliskā veidā un otrādi: ar sevišķiem paņēmieniem kristalliskās 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 iōni. 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 faze var būt cieta, šķīdīga vai gāzveidīga. Tāpat arī vide, kurā 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. Analītiskā 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 *irreversiblie m* soliem. Agrāk tos sauca par *suspensoidiem*. Tādi ir arsēna trisulfīda, Berlīnes zilumu, dzelzs oksīda, sudraba halogenīdu soli. Šādi soli ar viskozitāti un virsmas spraigumu maz atšķīras no ūdens. Tos var iegūt tikai ar speciāliem paņēmiem.

Hidrofili. 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 *hidrofiliem jeb reversiblie m* 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 atšķīras no hidrofobiem soliem.

89. §. Dažas kolloīdo šķīdumu īpašības. Ja caur kolloīdu 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 tā, ka ūdens molekulas bombardē kolloīdās 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 mikroskopu iekārtu. Daļiņu forma gan nav saskatāma.

Kolloīdās daļiņas nes vienādus pēc zīmes elektrības lādiņus, tādēļ tās atgrūž viena otru un nevar savienoties savā starpā jeb, kā saka, *koagulēt i e s*. Elektriskos lādiņus un to zīmi kolloīdu daļiņās var konstatēt ar *t. s. k a t a f o r ē z i*. U-veidīgā caurulē apakšā ielej, piem., As_2S_3 solu un virsū katrā dilbī ūdeni. Abos dilbjos ievieto līdzstrāvas elektrodus. Ja ieslēdz strāvu, tad kolloīdais 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 kolloīdu 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 dispergēt ar pozitīvo vai negatīvo lādiņu, atkarībā no iegūšanas apstākļiem.

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

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 apstāklis, 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 nogulsnešas abas vielas.

Parasti kolloidus koagulē, pieliekot tiem kādu elektrolītu. Tad kolloido daļiņu lādiņi neitrālizējas, savienojoties ar pretējās zīmes ioniem. HCl skābe koagulē As_2S_3 solu, jo 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. nekoagulējas. 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 hidrofobais sols stabilizējas, t. i. to vairst 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 stērķeles, kas stabilizē hidrofobos solus, sauc par aizsargkolloidiem. Ja $AgNO_3$ šķīdumam, kas satur 1% želatīna, pielej NaCl šķīdumu, tad nerodas vis pārslainas nogulsnes, bet AgCl paliek šķīdumā kā kolloids: rodas opaliscējošs AgCl sols. Šādiem aizsargkolloidiem klātesot, nav iespējamas daudzas nogulsnešanas reakcijas ķīmiskā analizē.

Kolloidu nozīme ķīmiskā analizē. Tā kā kolloidais vielas stāvoklis atrodas vidū starp rupjām suspensijām un īstiem šķīdumiem, tad katreiz, kad šķīdina kādu vielu, šķīšanas gaita iet pār kolloido stāvokli. Un otrādi: ja no šķīduma izkrit nogulsnes, tad, molekulām asociējoties, nogulsnešanās gaita arī iet pār kolloido stāvokli. Laimīgā kārtā neorganisko vielu analizē vienmēr ir klāt elektrolīti, bet pašas vielas ir hidrofobas. Ja nav klāt aizsargkolloidu, tad kolloidais 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, kadmija, alvas, niķeļa, kobalta, molibdēna un volframa sulfīdiem. No tā var izvairīties, ja nogulsnes izmazgā nevis ar tīru ūdeni, bet ar tādu, kas satur apm. 1% ammonija nitrāta. Šis sāls tad gan paliek nogulsnēs, bet tā parasti netraucē turpmāko analīzes gaitu.

XII. Nomenklātūra

90. §. Binārie savienojumi, kas sastāv no 2 elementiem, dabū galotni **-īds**, ko piekaŗ negatīvā elementa latiņu nosaukumam. Pozitīvā elementa nosaukumu izrunā pirmo, tam seko negatīvā elementa nosaukums ar galotni **-īds**. KCl ir kalija chlōrīds, CuS vara sulfīds, CaO kalcija oksīds, Mg_3N_2 magnēzija nitrīds, CaH_2 kalcija hidrīds. Ja oksīdam ir pievienojies ūdens, tad ir hidroksīds. Daŗiem savienojumiem ir parasti arī citādi veidoti nosaukumi, kur negatīvais elements stāv pirms pozitīvā; galotne **-īds** tad atkrīt, jo pozitīvā elementa nosaukumam to nevar piekārť. KCl tad ir chlōrkalijs, FeS sērdzelzs, $CaCl_2$ chlōrkalijs. Šie nosaukumi ir neveikli, neko neizsaka par savienojumu dabu un ne katrreiz ir atvasināmi no savienojuma formulas, piem., CaO nesauc par „skābekļkalciju“, bet tikai par kalcija oksīdu.

Galotni **-īds** piekaŗ savienojuma nosaukumam arī tad, ja kāds no savienojuma iōņiem, kas pats jau sastāv no 2 vai 3 elementiem, ir dabūjis īpašu, no sastāva neatvasinātu nosaukumu. Tādi ir ammonija, NH_4^+ iōns, ciana, CN^- iōns un rodāna, SCN^- iōns. Ja ar šiem iōņiem savienojas kāds cits elementārs iōns, vai arī, ja šie iōņi savienojas savā starpā, tad arī savienojuma nosaukums beidzas ar galotni **-īds**. NH_4Cl ir ammonija chlōrīds, KCN kalija cianīds, NH_4SCN ammonija rodanīds.

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 oksīdi, bet katrs ar citādām raksturīgām īpašībām. Vecākā nomenklātūrā pozitīvā elementa rakstura izcelšanai te bija paredzēta gradācija ar piedēķļiem pie negatīvā elementa nosakuma. Fe_2O_3 sauca par dzelzs oksīdu, bet FeO par oksīdulu. Galotne **-uls** vienmēr apzīmē zemāko oksidācijas pakāpi. Vai arī lieto latiņu nosaukumu un augstākai oksidācijas pakāpei piekaŗ burtu **i**, zemākai **o**; tad Fe_2O_3 ir ferrioksīds, bet FeO ferrooksīds. 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 piedēķļiem pie negatīvā elementa nosakuma, kas rāda, cik šā elementa atomu ir molekulā. Tā veidojas slāpēķļa oksīdu nosaukumi. N_2O ir slāpēķļa oksīduls, NO monoksīds jeb vienkārši oksīds, NO_2 dioksīds, N_2O_3 trioksīds, N_2O_4 tetroksīds un N_2O_5 pentoksīds. Ka šāda raibu nomenklātūra dažos gadījumos var būt arī nenoteikta, redzams no Cr_2O_3 un CrO_3 nosaukumiem, jo tie abi būtu jāsauc par chrōma trioksīdu. Lai atšķirtu šos dažādos savienojumus, tad Cr_2O_3 sauc par chrōma trioksīdu, bet CrO_3 par chrōmskābes anhidrīdu.

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

FeCl_2 dzelzs(II)-chlōrīds	NO_2 slāpekļa(IV)-oksīds
SnO_2 alvas(IV)-oksīds	N_2O_4 slāpekļa(IV)-oksīds
FeS dzelzs(II)-sulfīds	$\text{Co}(\text{OH})_3$ kobalta(III)-hidroksīds
$\text{Cr}(\text{SCN})_3$ chrōma(III)-rodanīds	PbO_2 svina(IV)-oksīds.

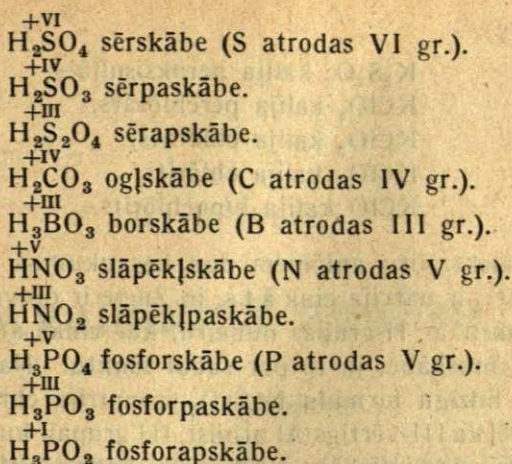
Arī jaunā nomenklātūra pilnīgi nenovērš visus pārpratumus. No mīnētiem piemēriem ir redzams, ka NO_2 un N_2O_4 dabū vienādus nosaukumus, bet te ķīmiskā ziņā izšķirība starp šām vielām nav liela, jo N_2O_4 ir NO_2 polimērs = 2NO_2 . Tādēļ jauno nomenklātūru lieto tur, kur vecā ir neskaidra. Tā PbO ir svina oksīds un PbO_2 svina dioksīds.

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 isti vietā. Tāpat visai noderīgs ir ammonjaka, NH_3 , nosaukums, lai gan to varētu saukt arī par ūdeņraža nitrīdu, un ūdens nosaukums H_2O molekulai ūdeņraža oksīda vietā. H_2S joprojām sauc par sērūdeņradi un $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ par sērāmoniju, lai gan noteiktāki būtu te ūdeņraža sulfīda un ammonija sulfīda nosaukumi.

Peroksīdi jeb pārskābji. Par peroksīdiem sauc tādus oksīdus, kas satur peroksīda grupu -O-O-. Peroksīdi ir ūdeņraža peroksīda, H_2O_2 , sāļis. 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 centrālā oksidācijas pakāpes, izsaka ar priedēkļiem pie vārda „skābe“. Vārdu „skābe“ bez priedēkļa lieto tad, kad centrālā oksidācijai ir visaugstākā oksidācijas pakāpe. Visaugstākā oksidācijas pakāpe allāž sakrīt ar grupas numuru, kurā elements atrodas. Slāpekklis atrodas periodiskās sistēmas V grupā, un augstākajā oksidācijas pakāpē tas ir piecvērtīgs. Skābi, kurā slāpekklis ir piecvērtīgs, sauc par slāpekļskābi. Arī fosfors atrodas V grupā, un skābe, kurā 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 centrālā oksidācija 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, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, sulfomonopārskābe, H_2SO_5 , chrõmpārskābe $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ u. c.

Izņēmums no šās likumības ir VII grupas elementi. Skābes ar septiņvērtīgiem centrālatomiem te sauc par pārskābēm, kaut gan molekulā nav -O-O- grupas un pašām skābēm arī nav pārskābju īpašību. HClO_4 ir chlõrpārskābe, H_5IO_6 jõdpārskābe un HMnO_4 mangānpārskābe. „Skābes“ nosaukums tad paliek sekojošai zemākai oksidācijas pakāpei: pie halõģniem tā ir piecvērtīga, pie mangāna sešvērtīga. HClO_3 ir chlõrskābe, HBrO_3 bromskābe, HIO_3 jõdskābe un H_2MnO_4 mangānskābe. Tām seko paskābes HClO_2 un H_2MnO_3 un apskābes HOCl , HOBr un HOJ . Tāda n e p a r e i z ā nomenklātūra ir izveidojusies jau sen, kad vēl nebija periodiskās sistēmas, un palikusi visās valodas līdz šai dienai. Tikai krievu valodā no Mendeļejeva laikiem arī te ir pareiza ar elementu periodisko sistēmu saskaņota nomenklātūra.

Jaunākajā laikā istās pārskābes, kas satur peroksida grupu -O-O-, sākuši saukt par peroksiskābēm un to sālis par peroksisālim. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sauc par peroksisērskābi un $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ par peroksisulfātu. Neistajam pārskābēm paliek vecais nosaukums.

Aniõnu nosaukumi. Aniõnu nosaukumus veido pēc skābju gradācijām. „Skābei“ atbilst aniõna nosaukums ar galotni -āts, ko piekar centrālatoma latīņu nosaukumam. Pārskābes aniõnam tad pienākas tas pats nosaukums tikai ar priedēkli „per un peroksi“. Paskābes aniõnam dod galotni -īts, bet apskābes aniõnām vēl liek priekšā hipo-

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

Piemēri.

$K_2S_2O_8$ kalija peroksisulfāts,
 $KClO_4$ kalija perchlōrāts,
 $KClO_3$ kalija chlōrāts,
 $KClO_2$ kalija chlōrīts,
 $KClO$ kalija hipochlōrīts.

Amfotero elektrolītu aniõniem 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 alumīnāts, bet ar līdzīgu formulu $NaCrO_2$ ir natrija chrōmīts. AlO_2' dabū galotni -āts, tādēļ ka III-vērtīgs Al atbilst III grupai, kur Al atrodas. $HALO_2$ jeb $ALOOH$ būtu alumīniskābe, ja to par skābi sauktu. Turpretī III-vērtīgs Cr s e s t a j ā grupā ir nākošā pēc augstākās oksidācijas pakāpe: galotne -āts te pienākas aniõnam ar VI-vērtīgu Cr atomu, piem., Na_2CrO_4 ir natrija chrōmāts. Skābe, no kuŗas $NaCrO_2$ rodas, būtu chrompaskābe; tādēļ aniõnu CrO_2' sauc par chrōmītiõnu.

Katiõnu nosaukumi. Ja katiõnam ir divas oksidācijas pakāpes, tad augstākai dod galotni **i**, bet zemākai **o**, ko piekaŗ katiõnu latiņu nosaukumam. $Fe_2(SO_4)_3$ ir ferrisulfāts, $FeSO_4$ ferrosulfāts. Katiõniem, kam ir tikai viena oksidācijas pakāpe, sevišķas galotnes nav, un tad to apzīmē ar latvisku nosaukumu, piem., $ZnCl_2$ ir cinka chlōrīds. Dažās b a z i s k ā s sālīs, kur katiõns kopā ar skābekli veido raksturīgu grupu, šai grupai dod galotni -**il**, ko piekaŗ katiõna latiņu nosaukumam. $SbOCl$ ir antimonilchlōrīds, $BiONO_3$ ir bismutīlnitrāts.

Komplekso savienojumu nosaukumus veido no to vienkāršo iõnu un molekulu nosaukumiem, kas ietilpst kompleksā. $K_4Fe(CN)_6$ ir kalija ferriheksa-cianīds, $K_3Co(NO_2)_6$ kalija kobalti-heksa-nitrīts, $Cu(NH_3)_4SO_4$ vaŗa tetramminsulfāts. H_2SiF_6 silīcij-heksa-fluorūdeņraŗa skābe. Grieķu skaitļa vārdus pa laikam neizrunā, un tad nosaukumu saīsina: kalija ferricianīds, kalija kobaltīntrīts. Galotne **i** vai **o** pie centrālatoma rāda, kāda oksidācijas pakāpe ir centrālatomam. Sīkāku un noteiktāku kompleksu savienojumu nomenklātūru ir izstrādājis A. W e r n e r's bet tā vēl nav ieviesusies. Sk. arī 185.