

Elementu īpašības un ionu reakcijas

I. Nemetalli

134. §. Par nemetalliem sauc visus tos elementus, kam trūkst raksturīgo metālu īpašību. Tie ir gāzveidīgie elementi H, F, Cl, O un N, šķidrās Br un cietie elementi J, S, Se, Te, P un C. Nemetalliem nav kopīgu fizikālu īpašību. Agrāk nemetallus sauca par „metalloīdiem“; tagad šis nosaukums ir atmests, jo tam trūkst nozīmes. Nemetalli cietā veidā ir trausli, daži ir arī caurspīdīgi, slikti vada siltumu, vēl sliktāk elektrību. Daži nemetalli šķīst saliktās šķidrās vielās un no šķīdumiem atkal izkristalizējas ķīmiski nepārveidoti. Gāzveidīgā stāvoklī nemetālu molekulas sastāv no 2 vai vairāk atomiem. Elementu periodiskajā sistēmā nemetalli ieņem 1 līdz 4 vietas pirms cēlgāzēm. Šis apstāklis nosaka metālu īpašību, ka savienojumos tie var uzņemt elektronus no elektropozitīviem elementiem un uzlādēties negatīvi (52). Jo mazāks ir nemetāla atomsvars un jo tuvāk tie stāv cēlgāzei periodiskajā sistēmā, jo lielāka ir to tieksme uzlādēties negatīvi. Izņēmums no šās likumības ir ūdeņradis, kas vieglāk atdod savu vienīgo elektronu un kļūst pozitīvs nekā uzņem vēl otru elektronu un kļūst negatīvs. Savienojumos ar metāliem un ar ūdeņradi nemetalli ir negatīvi, savienojumos ar skābekli un fluoru pozitīvi. Zemākās oksidācijas pakāpēs nemetālu oksīdi pa lielākam daļai ir neitrāli vai vāji skābi. Augstākās oksidācijas pakāpēs nemetālu oksīdi ir skābi. Nemetāliem ar lielu atomsvaru negatīvais raksturs ir pavājināts, bet pozitīvais pastiprināts. Nemetālu negatīvais raksturs pavājinās un pozitīvais pastiprinās arī ar attālināšanos no cēlgāzes periodiskajā sistēmā.

Skābeklis. O = 16,000.

Kārtības skaitlis 8. Vērtība —II. Simbols O no oxygenum = skābes radītājs.

135. §. Dabā skābeklis brīvā veidā ir atrodams gaisā ap 21%; savienojumos: iežos 44—48%, ūdenī 89%, bet caurmērā zemes garozā*) ap 50%, tik pat daudz, cik visu elementu kopā (17).

*) Aplēšot elementu procentuālo sastāvu, var ņemt vērā zemes garozu tikai līdz 16 kilometru dziļumam.

Iegūšana. 1) Karsē līdz 300° kalija chlōrātu jeb t. s. Bertoleja (Berthollet) sāli, $KClO_3$, kam par katalizātoru ir piejaukts MnO_2 : atdalās O_2 , pāri paliek KCl (194). 2) Paskābinātu ūdeni sadala ar elektrību: pie katoda atdalās H_2 , pie anoda O_2 . 3) Rūpniecībā to iegūst, destillējot šķidru gaisu: pirmais izgaro slāpēklis (v. p. -196°), pāri paliek gandrīz tīrs skābeklis (v. p. -183°).

Ipašības. Skābeklis ir gāze bez krāsas un smakas. Normālos apstākļos 1 l sver 1,4290 g. K. p*) -219° , v. p. -183° . Uztur degšanu. Visas degvielas, kas deg gaisā, tirā skābeklī sadeg ar lielu gaismas un siltuma efektu; tērauda atspere sadeg ar spožām dzirkstelēm.

Pēc fluora skābeklis ir visnegatīvākais elements. Tieši vai netieši tas savienojas ar visiem elementiem, izņemot tikai cēlgāzes. Skābekļa savienojumus ar citiem elementiem sauc par o k s i d i e m.

Analitiski brīvu skābekli atrod: 1) skaliņš ar kvēlojošu oglīti koncentrētā skābeklī uzliesmo; 2) ja sajauc NO gāzi ar brīvu skābekli, tā kļūst brūna (164). Ķīmiski saistītam skābeklim līdz šim vēl analitisku reakciju nav.

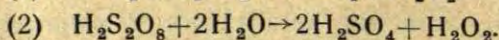
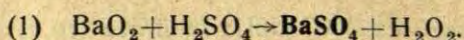
136. §. Ozōns ir skābekļa allotrops veidojums. Ozōns rodas no ķīmiskiem savienojumiem, ja tie atdala skābekli in statu nascendi kopā ar lielu enerģijas daudzumu; no skābekļa, ja tas oksidē mitru fosforu; no $KMnO_4$, ja to aplej ar konc. sērskābi; no brīva skābekļa, ja caur to raida klusus elektrības lādiņus: $3O_2 + 69 \text{ kcal} \rightleftharpoons 2O_3$. Te elektriskā enerģija pievienojas skābeklim un pārvēršas par ķīmisko enerģiju un reizē ar to samazinās skābekļa tilpums: no 3 tilpumiem skābekļa rodas 2 tilpumi ozōna. No tā izriet, ka ozōna molekula sastāv no 3 atomiem.

Ozōns ir zilgana gāze ar asu smaku, no kuņas tas ir dabūjis savu nosaukumu. Normālos apstākļos 1 l sver 2,144 g. K. p. -250° , v. p. -78° . Ozōns ir viens no visenerģiskākiem oksidētājiem; enerģiskāks par to ir tikai brīvs fluors. Reakcijās tas darbojas tikai ar 1 savu skābekļa atomu, kas atskaldās in statu nascendi. Raksturīgākā ozōna reakcija ir ar kalija jōdīdu baziskā šķīdumā: $2KJ + O_3 + H_2O \rightarrow J_2 + O_2 + 2KOH$. Atbrīvoto jōdu pierāda ar stērķeļu šķīdumu.

Šādu reakciju baziskā šķīdumā dod vēl tikai hipochlōritiōns, ClO' .

137. §. Ūdeņraža peroksids, H_2O_2 . Iegūšana. 1) Barija oksīdu, BaO , karsē gaisā līdz 600° : pievienojas skābeklis un rodas peroksīds BaO_2 (236). To sadala ar aukstu atšķ. sērskābi un atbrīvoto H_2O_2 , atdala ar destillēšanu zem pamazināta spiediena. 2) Hidrolitiski sadala peroksisērskābi, $H_2S_2O_8$, ko savukārt iegūst ar elektrolīzi (180).

*) K. p. — kušanas punkts, v. p. = viršanas punkts.

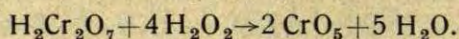


Īpašības. Tirā veidā H_2O_2 ir sirupveidīgs šķidrums bez krāsas un smakas. K. p. -2° , v. p. $+69^\circ$ zem 26 mm spiediena. Īpatnējais svars pie 0° ir 1,458. H_2O_2 ir viegli gaistošs un ļoti eksplozīvs. Tādēļ to laiž pārdošanā atšķaidījumā ar ūdeni, kas satur ne vairāk par 30% H_2O_2 ; no tā pagatavo otru preparātu, kas satur tikai 3% H_2O_2 . Dažas vielas, kā: alkalijas, platīna putekļi, MnO_2 u. c. metallu oksīdi to kataliski sadala; dažas citas, kā: acetanilīds, urīnviela, fosforskābe, barbiturskābe to stabilizē. H_2O_2 satur 94% skābekļa, vairāk nekā jebkurš cits savienojums. To lieto medicīnā, laboratorijā oksidēšanai un rūpniecībā balināšanai.

Oksidēšanas reakcijās tas sašķeļas par H_2O un O in statu nascendi. Ar dažiem spēcīgiem oksidētājiem H_2O_2 darbojas kā reducētājs: atšķeļ 2 H in satu nascendi, kas reducē oksidētāju, bet pats oksidējas par O_2 molekulu. Skābā šķīdumā tas reducē MnO_4' par Mn^{++} , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ par Cr^{+++} un PbO_2 par Pb^{++} ; baziskā šķīdumā $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]'$ par metālisku Ag un ClO' par Cl' . H_2O_2 ir ļoti vāja skābe, kuŗā grupa O_2'' ir anions. Peroksīdi ir šās skābes sāļi. Baziskā šķīdumā abus H atomus var apmainīt pret dažu metallu kationiem; tā var iegūt peroksīdus CaO_2 , SrO_2 un BaO_2 . Sārnu metallu peroksīdus var iegūt tiešā sintezē, sadedzinot brīvus metallus gaisa skābeklī: $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$. Ar dažām skābēm H_2O_2 veido īstās pārskābes jeb peroksiskābes, kuŗu molekulā atrodas divvērtīga grupa $-\text{O}-\text{O}-$.

Neīstajās pārskābēs HClO_4 , H_5JO_6 un HMnO_4 tādas grupas nav.

Reakcijas. 1) Skābā šķīdumā $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dod ar H_2O_2 zilu, nepastāvīgu hromperoksīdu, CrO_5 , kas šķīst eterī.



2) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ skābā šķīdumā dod ar H_2O_2 dzeltenu peroksitānsērskābi $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$.

138. §. Hidroksiliōns, OH' , ir visu bažu nepieciešama sastāvdaļa. Ja baze šķīst ūdenī, tad OH' ions elektrolitiskā disociācijā atšķeļas un piešķir šķīdumam bazisku reakciju: krāso lakmusu zilu, metiloranžu dzeltenu un fenolftaleīnu sārtu. OH' ions nogulsnē daudzus metallu hidroksīdus, kas nešķīst ūdenī.

Ūdeņradis. H = 1,008.

Kārtības skaitlis 1. Vērtība $+1$ un -1 . Simbols H no hydrogenium = ūdens radītājs.

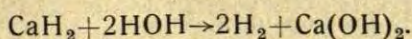
139. §. Dabā ūdeņradis brīvā veidā ir atrasts dažu vulkānu gāzēs. Ūdenī savienojumā ar skābekli ūdeņraža ir 11%. Ūdeņradis ir nepieciešama sastāvdaļa arī organiskajās vielās dzīvajā dabā. Caurmērā zemes garozā tā ir ap 1%.

I e g ū š a n a. Laboratorijā iegūst ūdeņradi no H_2SO_4 vai HCl skābes, kuņai mazā daudzumā ir pielikts Cu^{++} ions, izspiežot ūdeņradi ar metāllisku cinku. Tīrs cinks grūti šķīst, tādēļ jāpieliek Cu^{++} ions. Rūpniecībā ūdeņradi iegūst kā blakus produktu, kad ar elektrolīzi iegūst $NaOH$ vai KOH (226), vai arī, sadalot pārkarsētu ūdens tvaiku ar ogli vai metāllisku dzelzi.

Ī p a š ī b a s. Ūdeņradis ir gāze bez krāsas un smakas. Tā ir visvieglākā no visām vielām. Normālos apstākļos 1 l sver 0,08987 g. K. p. —259°, v. p. —253°. Ūdeņradis viegli difundē caur porainām vielām un dažiem metāliem. Labi vada siltumu un skaņu (molekulas ļoti ātri kustas). Savienojoties ar skābekli, ūdeņradis sadeg bez gaismas, bet attīsta lielu karstumu. To lieto karstas liesmas dabūšanai, kas vajadzīga metālu griešanai un metināšanai. Ar ūdeņradi pilda balonus un gaiskuģus. Ķīmijas rūpniecībā ūdeņradi lielā daudzumā lieto dažādām hidrēšanām, reducēšanām un amonjaka sintezei.

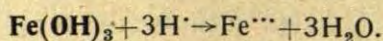
Istabas temperatūrā H ir inerta gāze. Metāli Pt , Os , Fe , Ni u. c., bet sevišķi pallādijs Pd (līdz 900 tilp.) to uzsūc un atdala in statu nascendi. Šos metālus lieto par katalizātoriem dažādās hidrēšanas reakcijās un sintezēs. Uzsūktais ūdeņradis neatrodas noteiktā ķīmiskā savienojumā ar metālu, bet it kā cietā šķīdumā, jo uzsūktais daudzums ir atkarīgs no temperatūras un spiediena. Karstumā arī molekulārs ūdeņradis darbojas kā spēcīgs reducētājs. Tas reducē līdz brīvam metālam gandrīz visu metālu oksīdus, nitrātus, karbonātus un oksalātus, izņemot sārmu un sārmzemju metālus, Al , Mn un dažus retus metālus. Ūdeņradis savienojas arī ar visiem nemetāliem, ar fluoru, chlōru un bromu jau istabas temperatūrā. Gandrīz visi šie savienojumi ir gāzveidīgi un ar skābu vai neitrālu raksturu; savienojumiem ar slāpēkli NH_3 un N_2H_4 ir bazisks raksturs. Visos šajos savienojumos ūdeņradis ir pozitīvi vienvērtīgs.

140. §. Hidrīdi. Ūdeņradis tieši savienojas ar sārmiem un sārmzemju metāliem, pie kam rodas cietas sāļi, kur ūdeņradis ir negatīvi vienvērtīgs kā hidrīdi ions H^- . Vispazīstamākie ir litija hidrīds, LiH , un kalcija hidrīds, CaH_2 . Ar ūdeni hidrīdi sadalās, atbrīvodami divreiz vairāk ūdeņraža nekā tā ir pašā hidrīdā. Reakcija saprotama tā, ka negatīvi lādētais ūdeņradis no hidrīda savienojas ar pozitīvi lādēto H^+ ionu, kas rodas no ūdens molekulas disociācijas, un veido H_2 molekulu, kur lādiņi izlīdzinās, un abi H atomi kļūst vienādi; ūdens hidroksilgrupa savienojas ar metālionu un veido hidroksīdu.



Par hidrīdiem dažreiz nepareizi sauc arī gāzveidīgos ūdeņraža savienojumus, piem., NH_3 ; patiesībā tas ir nitrīds.

141. §. Ūdeņraža iōns, H^+ , ir visu skābju nepieciešama sastāvdaļa. No skābēm tas atskaldās elektrolitiskā disociācijā ūdens šķīdumā un piešķir šķīdumam skābu garšu; krāsos zilo lakmusu sarkanu. H^+ iōns šķīdina gandrīz visus metālu hidroksīdus, kas ūdenī nešķīst, neitrālizējot ar metāliōnu saistītās hidroksilgrupas, piem.,



H^+ iōns ir vismazākā iespējamā materiāla daļiņa, saistīta ar 1 pozitīvo lādiņu. Teorētiski to pieņem par vienību, no kādām vajadzētu būt sastādītiem citu elementu atomu kodoliem. Tādēļ to sauc par protonu.

Analītiski brīvu un saistītu ūdeņradi atrod, to sadedzinot un nosakot ūdens veidā.

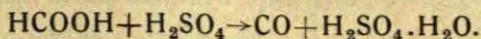
Ogleklis. C = 12,000.

Kārtības skaitlis 6. Vērtība +II, +IV un —IV. Simbols C no latīņu carboneum = ogleklis.

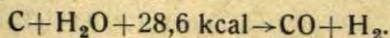
142. §. Allotropie veidojumi. Ogleklis ir pazīstams divās kristāliskās modifikācijās: kā dimants un kā grafits. Dimants ir viscietākā viela, ar īp. sv. līdz 3,49 un lielu gaismas staru laušanas spēju. Pilnīgi tīrs dimants ir bez krāsas; elektrību tas nevada. Karstumā virs 850° tas savienojas ar skābekli par CO_2 . Grafits ir mīksts, necaurspīdīgs, pelēki melns, diezgan labi vada siltumu un elektrību; īp. sv. 2,1—2,3. Virs 700° tas savienojas ar skābekli par CO_2 . No abām formām pastāvīgāks ir grafits. Parasto amorfo ogli pa laikam min par trešo oglekļa allotropo veidojumu. Bet tai nav noteiktu īpašību, un pilnīgi tīra tā nav iegūstama. Rentgena spektri rāda, ka parastā ogle sastāv no ļoti sīkiem grafīta kristalliņiem. Ogleklim ir arī visaugstākie kušanas un viršanas punkti, ap 4000° .

Dabā dimantu atrod retās vietās: Transvalē (Afrikā), Indijā un Brazīlijā. Grafītu atrod Vācijā, Austrijā, Čehoslovākijā, Sibīrijā, Ceilonas salā u. c. Akmeņogles, brūnogles un kūdras atrod daudzās vietās. Daudz oglekļa atrodas dažādos karbonātu minerālos (krīts, marmors, kaļķakmens, dolomīts u. c.) un organiskos savienojumos dzīvajā dabā un CO_2 veidā gaisā un jūras ūdenī. Oglekļa savienojumi dabā sastopami visur; tomēr tā daudzums izpētītajā zemes garozas daļā līdz 16 kilom. dziļumā un gaisā caurmērā ir tikai 0,2% no kopsvara.

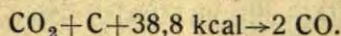
143. §. Oglekļa (II)-oksīds, ogļoksīds, CO; to sauc arī par tvaņa gāzi. Tīrā veidā to var iegūt, ja skudrskābei atņem ūdeni ar konc. sērskābi.



Rūpniecībā to iegūst endotermā reakcijā kopā ar ūdeņradi, laižot pārkarsētu ūdens tvaiku pār kvēlojošām oglēm:

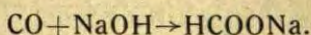


Tvaņa gāzes un ūdeņraža maisījumu sauc par ūdens gāzi. To lieto par kurināmo, kad ir vajadzīgs sasniegt augstas temperatūras. Ogļoksīds rodas arī tad, ja caur kvēlojošām oglēm laiž ogļskābes gāzi, CO_2 . Arī šī reakcija ir endoterma.



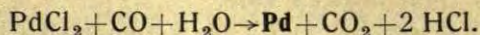
Tādā kārtā iegūst ģenerātorgāzi, kas bez CO satur vēl lielā daudzumā slāpēkli. CO ir arī deggāze; pēdējā tādēļ ir indīga. Rūpniecībā lieto CO lielā daudzumā kā kurināmo, bez tam arī metilalkohola un sintētiskā benzīna ražošanai.

Ogļoksīds ir viens no tiem retajiem savienojumiem, kuŗos ogleklis ir divvērtīgs. Tā ir gāze bez krāsas un smakas. Normālos apstākļos 1 l sver 1,250 g. K. p. —205°, v. p. —191°. Istabas temperatūrā CO ir diezgan neaktīvs, paaugstinātā temperatūrā turpretī spēcīgs reducētājs: lielāko daļu metālu oksīdu, to starpā arī dzelzs oksīdus, karstumā tas reducē par brīvu metālu. Saules gaismā CO savienojas ar Cl_2 un rada fosģenu, COCl_2 , ļoti indīgu gāzi, ko lieto ķīmiskā rūpniecībā dažādām sintezēm un arī ķaŗa vajadzībām kā kaujas gāzi. Zem spiediena CO savienojas ar stipriem sārmjiem un rada skudrskābes sāļis jeb formiātus:



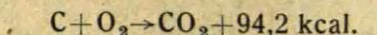
CO savienojas arī ar daŗiem metāliem, ja tie atrodas ļoti smalkā veidā un rada t. s. karbonilus, piem., niķeļa un dzelzs karbonilus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ un $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Ielpots CO darbojas kā spēcīga inde.

Analitiski CO atrod, laižot to caur pallādija chlōrīda, PdCl_2 šķīdumu: rodas melnas nogulsnes — brīvs pallādijs:

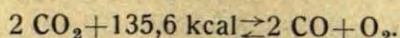


144. §. Ogļskābes anhidrīds jeb oglekļa dioksīds, CO_2 . Parasti to sauc par ogļskābi, jo pati skābe H_2CO_3 nav pastāvīga. Oglekļa dioksīds ir gāze bez krāsas un smakas. Normālos apstākļos 1 l sver 1,98 g. K. p. —57°. Šķidrā veidā CO_2 ir iegūstams tikai zem paaugstināta spiediena. Zem parastā spiediena ciets CO_2 sublimējas, t. i. pāriet no cieta agregātveida tieši gāzveidīgā. CO_2 ir visstabilākais oglekļa savienojums; tādēļ visi citi oglekļa savienojumi, ja tos neietekmē enerģija no ārienes un ja tiem

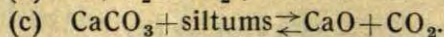
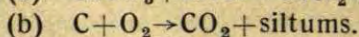
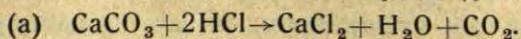
var piekļūt skābeklis, laika gaitā pamazām pārvēršas par CO_2 . Oglekļa dioksīda rašanās no ogles un skābekļa ir savienota ar lielu siltuma atdalīšanu:



Augstā temperatūrā virs 1700°C CO_2 termiski sadalās:

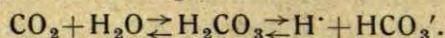


Iegūst CO_2 laboratorijā no marmora, aplejot to ar HCl skābi (a); rūpniecībā to iegūst, sadedzinot koksu un karsējot kaļķakmeni (b un c);

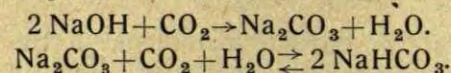


Ogļskābes gāzi lieto ogļskābo dzērienu — zelta, limonādes, augļūdeņu u. c. pagatavošanai, cukura sulas piesātināšanai cukura fabrikās, sodas iegūšanai, uguns dzēšanai, saldējamās mašīnās siltuma atņemšanai. CO_2 ir plaša tirgus prece. Tirgū to laiž saspīestu tērauda pudelēs, kur CO_2 atrodas šķidrā veidā.

145. §. Ogļskābe un karbonātiņns, CO_3'' . CO_2 gāze šķīst ūdenī pie 0°C 2 tilpumi vienā tilpuma ūdens. Šķīdumam ir skāba reakcija; tas satur ogļskābi, kas brīvā veidā nav iegūstama.

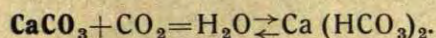


Elektrolītiskā disociācija norit tikai pirmajā pakāpē: rodas b i k a r b o n ā t i ņ n s, HCO_3' . Otrās pakāpes ūdeņradis sāk atskaldīties tikai tad, ja šķīdumu neitrālīzē. NaOH un KOH sārmī uzsūc ogļskābes gāzi un veido karbonātus Na_2CO_3 un K_2CO_3 un bikarbonātus NaHCO_3 un KHCO_3 . Bikarbonātus sauc arī par hidrokarbonātiem.



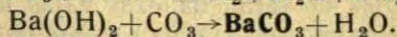
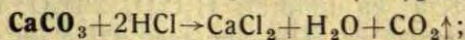
Karstumā bikarbonāti saskaldās: atdala ogļskābes gāzi un ūdeni un pārvēršas par karbonātiem. Na- un K- karbonātiem ūdens šķīdumā no hidrolīzes ir baziska reakcija, bikarbonātiem gandrīz neitrāla. Karbonātiņns, CO_3'' , ir pazīstams tikai baziskā vidē.

Ūdenī šķīst tikai natrija, kalija un ammonija karbonāti un bikarbonāti. Mazā daudzumā šķīst arī divvērtīgo metālu bikarbonāti. Gandrīz visu avotu ūdeņi satur magnēzija un kalcija, dažreiz arī dzelzs bikarbonātus. Tie rodas, kad ūdens, kas satur ogļskābi, tek caur kaļķakmens un dolomītu slāņiem.



Tādu ūdeni sauc par c i e t u ūdeni. Vēl viena cieta ūdens sastāvdaļa ir ģipsis, CaSO_4 . Cietā ūdenī neputo ziepes.

Analitiski karbonātiōnu atrod no pirmanalizes, izspiežot CO_2 no sāls ar kādu stipru skābi un uztverot to $\text{Ba}(\text{OH})_2$ vai $\text{Ca}(\text{OH})_2$ šķīdumā.



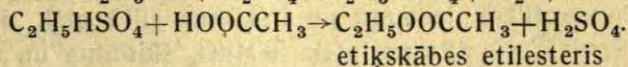
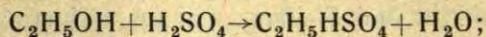
Šo reakciju mēdz izdarīt tā, ka stobriņā, kur attīstās CO_2 gāze, iebāž stikla irbuli ar $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pilienu galā: piliens saduļkojas. Bet laboratorijas gaisā parasti atrodas daudz CO_2 , kas var šo reakciju padarīt nedrošu. Tādēļ labāk ir to izdarīt atsevišķā aparātā, kas sastāda no 2 īsiem stobriņiem un divās vietās saliekta stikla caurules, kas izbāzsta caur 2 aizbāžņiem. Vienā stobriņā ievieto apm. 2 cm^3 nofiltrēta dzirdra $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Noslēdz šo stobriņu ar aizbāžni, kam sānos ir iegriezta rievīņa, pa kuŗu var iziet gaiss. Otrā stobriņā ievieto sausu vai šķidru analīzi, to aplej ar atšķ. HCl skābi un ātri savieno abus stobriņus ar saliekto cauruli. Gāzveidīgo CO_2 pārdzen no analīzes stobriņa reaģenta stobriņā, sildot uz degļa liesmas. Duļķes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ šķīdumā norāda uz CO_2 . Šo reakciju traucē SO_3'' un CN' iōni: tie arī rada duļķes.

146. §. Etiķskābe, CH_3COOH , un acetātiōns, $\text{CH}_3\text{COO}'$. Tīra (ledus) etiķskābe ir cieta kristalliska viela, bez krāsas, ar asu smeldzošu smaku K. p. 16° , v. p. 118° . Tā ir vidēji stipra skābe. No 4 atomiem, kas atrodas molekulā, elektrolitiskā disociācijā atšķēlas tikai viens, tas, kuŗš ir saistīts karboksilgrupā $-\text{COOH}$. Anīōnu $\text{CH}_3\text{COO}'$ sauc par acetātiōnu. Etiķskābe un acetātiōns ir ļoti izturīgi pret oksidētājiem: HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. c. spēcīgi oksidētāji to neoksidē. Ar to etiķskābe atšķīras no daudzām citām organiskām skābēm. Visas etiķskābes sāļis labi šķīst ūdenī, grūtāk šķīst tikai CH_3COOAg un CH_3COOHg .

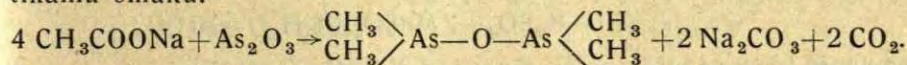
Acetātiōnam nav labu analitisku nogulsnešanas reakciju. To atrod pēc smakas.

1*. Sērskābe koncentrēta un atšķaidīta izspiež etiķskābi no tās sālim: sajūtama etiķa smaka.

2*. Spirts + konc. sērskābe rada ar sausiem acetātiem etiķskābes etilesteri ar patīkamu smaržu.



3*. Kakodila reakcija. Sausi alkaliju acetāti, ja tos karsē ar arsēna trioksīdu, As_2O_3 , rada kakodiloksīdu: ļoti indīgu gaistošu vielu ar nepatīkamu smaku.

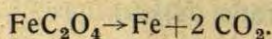


Šo reakciju izdara velkmes skapī ar mazu vielas daudzumu.

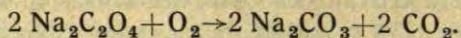
*) Ar * ir apzīmētas pierādīšanas reakcijas.

147. §. Skābeņskābe, $H_2C_2O_4$, un oksalātiņs, C_2O_4'' . Bezūdens skābeņskābe ir balta kristalliska viela; sublimējas pie 150° . No ūdens šķīdumiem tā kristalizējas kā dihidrāts $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$; k. p. 98° . Tā ir vidēji stipra skābe; izspiež no sālim daudzas vājas un vidējas skābes, bet dažreiz arī stiprās minerālskābes, ja sāls katiņņs veido ar oksalātiņņu no-gulsnes. C_2O_4'' rada sālis ar visiem metallu katiņņiem. Trīsvērtīgie katiņņi Fe''' , Al''' un Cr''' rada ar oksalātiem viegli šķīstošus kompleksus. Arī daži divvērtīgie katiņņi rada šķīstošus kompleksus ar Na' , K' un NH_4' oksalātiem. Ba'' , Sr'' un Ca'' nogulsņējas ar C_2O_4'' iōņu visos gadījumos kā vienkārši oksalāti. Etiķskābē, kas ir daudz vājāka nekā skābeņskābe, oksalāti nešķīst, ja tie nešķīst arī ūdenī.

Skābeņskābe viegli oksidējas par CO_2 , oksalāti par karbonātiem. Konc. sērskābe skābeņskābi un oksalātus saskalda par CO un CO_2 . C_2O_4'' iōņs ir diezgan spēcīgs reducētājs. Daudzu metallu oksalāti, ja tos karsē slēgtā telpā, reducējas līdz brīvam metallam, bet C_2O_4'' iōņs oksidējas par CO_2 .

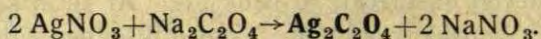


Karstumā, gaisam piekļūstot, oksalāti oksidējas par karbonātiem:

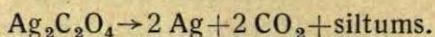


R e a k c i j a s.

1. Sudraba nitrāts etiķskābā un neitrālā šķīdumā dod baltas kristalliskas nogulsnes.



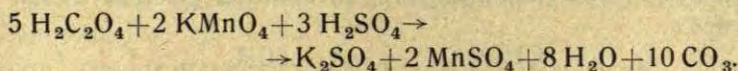
Sauss sudraba oksalāts ir eksplozīvs: no siltuma un karstuma tas sadalās ar sprādzienu:



2. $BaCl_2$ dod baltas nogulsnes **BaC_2O_4** , kas grūti šķīst etiķskābē.

3*. $CaCl_2$ dod baltas nogulsnes **CaC_2O_4** , kas nešķīst etiķskābē, bet šķīst atšķ. HNO_3 skābē.

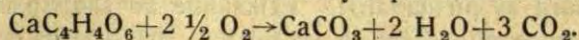
Tādu pašu reakciju dod F' iōņs. Lai tos atšķirtu vienu no otra, dabūtās nogulsnes nofiltrē, izmazgā un izšķīdina siltā atšķ. H_2SO_4 skābē. Šķīdumam pieliek 1—2 pilienus atšķ. $KMnO_4$ šķīduma un silda. Ja ir klāt C_2O_4'' iōņs, tad pirmie $KMnO_4$ pilieni atkrāsojas lēni, bet turpmākie ātri, līdz kamēr viss C_2O_4'' ir oksidēts par CO_2 .



Ja nogulsnēs būtu radušās no F' iōņa, tad $KMnO_4$ neatkrāsotos.

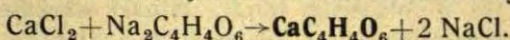
Skābeņskābi parasti meklē II katiņņu grupas filtrātā.

148. §. Vinskābe, $H_2C_4H_4O_6$, un tartrātiņš, $C_4H_4O_6$ ''. Vinskābe ir cieta kristalliska viela, bez krāsas; k. p. 168°. Tā sastopama dažādos augļos, sevišķi vīnogās, kā skāba kalija sāls $KHC_4H_4O_6$. Tā ir vidēja stipruma skābe. Elektrolītiskā disociācijā atskaldās tikai 2 H atomi: $H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons 2 H^+ + C_4H_4O_6''$. Vinskābes aniõnu sauc par tartrātiõnu. Ar dažu metallu hidroksidiem tartrātiõns baziskā šķīdumā veido stabilus kompleksus, kas viegli šķīst ūdenī; tādī ir Cu-, Pb-, Al-, Cr- un Fe-kompleksi. Karstumā vinskābe saskaldās; arī konc. sērskābe to pārogļo; $H_2C_4H_4O_6 \rightarrow 3 H_2O + CO_2 + CO + 2 C$. Gaisā karsēti tartrāti oksidējas par karbonātiem:



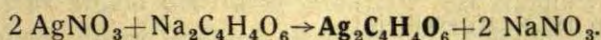
Reakcijas.

1*. $CaCl_2$ neitrālos šķīdumos dod baltu kalcija tartrātu.



Ja dabūtās nogulsnes aplej ar konc. sērskābi un pasilda, tās kļūst brūnas (pārogļojas).

2*. Sudraba nitrāts neitrālā vidē dod baltas nogulsnes, kas šķīst etiķskābē un ammonjakā.

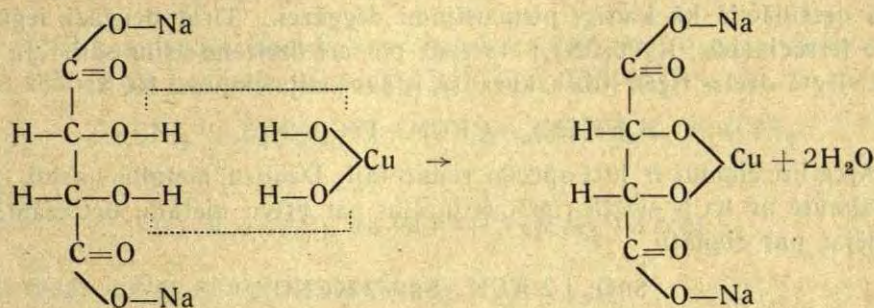


Nogulsnes izšķīdina ammonjakā, izvairoties no NH_4OH pārākuma, šķīdumu ielej rūpīgi ar $NaOH$ sārmu izmazgātā stobriņā, stobriņu ieliek 60—70° karstā ūdenī. Pēc dažām minūtēm uz stobriņa sienām parādās sudraba spogulis: tartrātiõns reducē Ag^+ iõnu par metallisku sudrabu.

Tādu pašu reakciju dod arī arsēnitiõns, AsO_3''' .

3. $BaCl_2$ neitrālā vidē dod baltas nogulsnes, kas diezgan grūti šķīst etiķskābē. Ja analizē ir daudz tartrāta, tad $BaCl_2$ dod tartrāta nogulsnes arī etiķskābā vidē. Tas jāņem vērā grupu reakcijās uz aniõniem.

4*. Tartrātiõns kopā ar $NaOH$ sārmu izšķīdina $Cu(OH)_2$ un rada t. s. Fehling'a šķīdumu koši zilā krāsā. Pieņem, ka vara hidroksids te reaģē ar divām tartrātiõna hidroksilgrupām

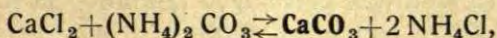


Tabula III C.

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

Nogulsnes:	Filtrāts.	
<p>$FePO_4$, $Fe(OH)_2OOCCH_3$, $Al(OH)_3OOCCH_3$ un $Cr(OH)_3OOCCH_3$.</p> <p>Izmazgā ar karstu ūdeni un daļa divās daļās.</p>	<p>Neitrālizē ar NH_4OH, tad ar $(NH_4)_2S$ nogulsnē pārējos III grupas kationus, sasilda un filtrē. Filtrātu uzglabā IV grupas analīzei.</p>	
<p>Vienu daļu vāra ar $NaOH$ sārmu un filtrē. Filtrātā atrodas $AlOONa$, Na_3PO_4 un daudz CH_3COONa; tam pieliek daudz sausa NH_4Cl un vāra, līdz pazūd NH_3 smaka: izkrīt balts</p> <p style="text-align: center;">$AlPO_4$,</p> <p>kas nešķīst etiķskābē, bet viegli šķīst minerāl-skābēs.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p>	<p>Nogulsnes: CoS, NiS, ZnS un MnS. Nogulsnes labi izmazgā, ievieto stobriņā, aplej ar etiķskābi, kas iepriekš ir piesātināta ar H_2S, labi saskalo un filtrē.</p>	
<p>Otrai daļai piemaisa PbO_2, aplej ar $NaOH$ pārākumā, ilgi skalo, tad uzvāra un filtrē. Filtrātu paskābina ar etiķskābi: izkrīt dzeltens.</p> <p style="text-align: center;">$PbCrO_4$.</p> <p style="text-align: center;">Cr (244).</p>	<p>Filtrāts:</p> <p>$Mn(OOCCH_3)_2$. To iztvaicē gandrīz sausu, un vienu daļu vāra ar konc. HNO_3 un PbO_2: violet-sarkans šķīdums</p> <p style="text-align: center;">$HMnO_4$.</p> <p>Otru daļu sakausē ar $Na_2CO_3 + KNO_3$: tumšzaļš Na_2MnO_4.</p> <p style="text-align: center;">Mn (259).</p>	<p>Nogulsnes: CoS, NiS un ZnS skalo ar aukstu atšķ. HCl skābi un aukstu filtrē.</p>
	<p>Filtrāts satur $ZnCl_2$ un $CoCl_2$ un $NiCl_2$ zīmes. To uzvāra, lai aizdzītu H_2S smaku, tad neitrālīzē ar $NaOH$ un pieliek vēl pārākumu, kamēr izkritušās nogulsnes gandrīz izšķīst, un filtrē, lai atsvabinātos no piemaisījumiem. Filtrātu paskābina ar etiķskābi un ar H_2S nogulsnē baltu ZnS. To pārbauda ar pārliecināšanās reakcijām.</p> <p style="text-align: center;">Zn (261).</p>	<p>Nogulsnes: CoS un NiS.</p> <p>Tos apstrādā pēc tabulas III A.</p>

ieteicams to vēlreiz nofiltrēt, lai atsvabinātos no sēra daļiņām, kas rodas no H_2S oksidēšanās. Ja no iepriekšējām operācijām analizē ir sakrājies daudz ammonija sāļu, kas redzams no tam, ka sāk kristalizēties NH_4Cl , tad jāatsvabinās arī no tām. Tas jādara tādēļ, ka IV grupas nogulsnešanas reakcija



ja analizē ir daudz NH_4Cl , mazā mērā ir apgriezeniska. Mazi IV grupas katiōnu daudzumi tad var arī neizkrist.

Lai aizdzītu ammonija sālis, vislabākais līdzeklis ir analīzes iztvaicēšana un sausā atlikuma karsēšana, kamēr tas vairs nekūp. Tad atlikumu izšķīdina ūdenī, kam pielikti daži pilieni atšķ. HCl skābes, un filtrē; tas vajadzīgs tādēļ, ka ammonija sālis dažreiz satur aminbāzes, kas no izkarsēšanas pārogļojas.

Šo garlaicīgo ammonija sāļu izkūpināšanas operāciju var apiet tādā kārtā, ka III grupas filtrātu ietvaicē līdz pusei no tā tilpuma, kāds bija pirmanalīzei, tad atdesē un ļauj ammonija chlōrīdam izkristalizēties, filtrē un filtrātu izmēģina uz IV grupa. Ja ammonija chlōrīds nekristalizējas, tad tā nav par daudz.

Priekšmēģinājums. Nelielu daļu no skābā III grupas filtrāta sajauc ar līdzīgu tilpumu ģipšūdens (piesātinātu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ šķīdumu): ja tūliņ rodas baltas duļķes, tad ir klāt Ba^{++} iōns un varbūt arī Sr^{++} un Ca^{++} iōns. Ja duļķes rodas tikai pēc kāda laika, tad Ba^{++} iōna nav klāt, bet ir klāt Sr^{++} iōns un varbūt arī Ca^{++} iōns. Ja ar ģipšūdeni vispār duļķes nerodas, tad jādomā, ka arī Sr^{++} iōna nav klāt, lai gan pilnīgi droši uz to nevar paļauties. Tādā gadījumā ar citu mazu filtrāta daļu izmēģina uz Ca^{++} iōnu, to sajaucot ar NH_4OH līdz b a z i s k a i reakcijai un pieliekot $(NH_4)_2C_2O_4$: baltas sīkkristaliskas nogulsnes CaC_2O_4 norāda uz Ca^{++} iōnu, bet var būt klāt mazā daudzumā arī Sr^{++} iōns.

Ja ģipšūdens un ammonija oksalāts nogulsnes nedod, tad IV grupas nav klāt; tādā gadījumā galvenā filtrāta daļā tūliņ meklē magnēziju.

Ja IV grupa ir klāt, tad pienācīgi sagatavotam III grupas filtrātam pieliek NH_4OH līdz stipri baziskai reakcijai. Ja no NH_4OH izkrit nogulsnes, tās varētu būt $Mg(OH)_2$, bet tikai tādā gadījumā, ja analizē ir par maz NH_4Cl . No ammonija chlōrīda pielikšanas tad nogulsnes atkal izšķīst. Analīzi sasilda līdz 60 vai 70°, mazām porcijām pieliek $(NH_4)_2CO_3$, kamēr visa IV grupa ir nogulsnēta, liek britiņu stāvēt un filtrē. Karbonātu nogulsnes, kas dažreiz sākumā izskatās ļoti lielas, it kā saplok un nokrīt trauka dibenā: tās pārvēršas kristaliskā veidā. Nogulsnes apstrādā pēc IV tabulas.

Līdzīgā kārtā reaģē arī $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ un $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ar divām tartrātiona hidroksilgrupām.

Komplekso vara tartrātu var izmantot kā reakciju tartrātiōna pierādīšanai. Analīzei (vēl labāk $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ nogulsnēm) pieliek NaOH un dažus pilienus CuSO_4 šķīduma, aukstu ilgi skalō un filtrē. Filtrāts ir zilā krāsā, ja klāt ir tartrātiōns. Ja krāsa ir vāji zilgana, tad filtrātu paskābina un pieliek tam dažus pilienus $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: brūna nokrāsa vai nogulsnes norāda uz tartrātiōnu.

Jāņem vērā, ka arī citas organiskās oksiskābes var dot līdzīgu reakciju, ja to izdara ar pirmanalīzi. Etiķskābe un skābeņskābe tādu reakciju nedod. Ammonija sālis un arsēnitiōns arī šķīdina vara hidroksīdu.

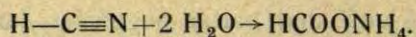
5. Kalija sālis etiķskābā vidē dod baltu kalija bitartrātu, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Nogulsnes rodas tikai tad, ja tartrātiōna ir daudz.

Cianūdeņraža skābe, HCN , un cianīdi.

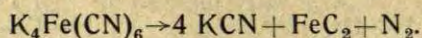
149. §. D a b ā brīva HCN nav sastopama, bet savienojumos ar citām vielām tā ir atrodama ķiršu, plūmju, aprikozu un citu kauliņaugu kauliņu kodolos.

Iegūst HCN no ūdenī šķīstošiem cianīdiem, tos sadalot ar atšķ. sērskābi un brīvo HCN atdestillējot.

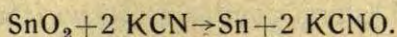
Ī p a š ī b a s. Brīva bezūdens HCN ir šķīdums bez krāsas ar raksturīgu rūgto mandeļu smaržu. Ļoti indīga. K. p. -13° , v. p. $+26^\circ$. Deg ar zilsarkanu liesmu un sadeg par H_2O , CO_2 un N_2 . HCN ir endoterms savienojums un ļoti bagāts ar ķīmisko enerģiju. Brīvu skābi sauc arī par zilskābi. Ūdens šķīdumā HCN lēni sadalās: trīskārtējā saitīte starp C un N pievieno ūdens ionus, rodas ammonija formiāts.



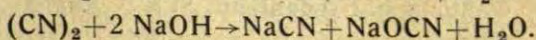
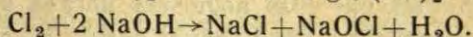
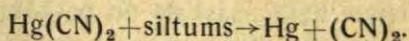
Šo reakciju veicina gaisma. Arī konc. sērskābe sadalā HCN : rodas CO un ammonija iōns: $\text{HCN} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}$. Ūdens šķīdumā HCN ir ļoti vāja skābe. Tās sālis sauc par cianīdiem. Na^+ , K^+ un NH_4^+ sālis viegli šķīst ūdenī. Ūdens šķīdumā sālis ir stipri hidrolizētas, tādēļ to šķīdumi ož pēc rūgtām mandelēm. Ciansavienojumi rodas akmeņogļu sausā destillācijā kā kaitīgi piemaisījumi deggāzei. Tīrot deggāzi, iegūst kalija ferrocianīdu, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; to sauc par arī dzelteno asins sāli. Ja to karsē slēgtā dzelzs tīgelī līdz sakušanai, rodas kalija cianīds, KCN .



Alkaliju cianīdi ir ļoti spēcīgi reducētāji. Daudzu metālu oksīdi, ja tos sakausē ar KCN slēgtā tīgelī, reducējas par brīvu metālu, bet cianīds oksidējas par cianātu.

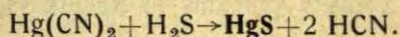


150. §. Dicians, (CN)₂. Cianīons, CN', daudzās reakcijās ir līdzīgs halogenu Cl', Br' un J' iōniem. Kā halogenu molekulas brīvā veidā sastāv no 2 atomiem, tāpat cianiōns, CN', var veidot brīva ciana molekulu (CN)₂ jeb N≡C—C=N, ko sauc arī par dicianu. Dicians ir gāze; k. p. —34°, v. p. —21°; deg ar zilsarkanu liesmu. Tas ir tikpat indīgs kā zilskābe. Diezgan labi šķīst ūdenī. Dicianu iegūst, karsējot sausu dzīvsudraba cianīdu. (CN)₂ tāpat reaģē ar NaOH kā Cl₂ un Br₂.

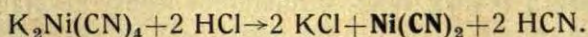


Na-cianīds Na-cianāts

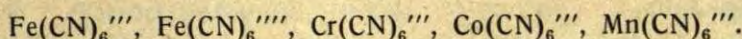
151. §. Vienkāršie cianīdi. Labi pazīstami ir sārmu un sārmzemju metālu cianīdi. Tie labi šķīst ūdenī, izņemot Ba(CN)₂, kas šķīst mazā mērā. Šķīdumiem no hidrolīzes ir stipri baziska reakcija. No vienkāršajiem smago metālu cianīdiem ūdenī šķīst tikai Hg(CN)₂. Tas ir interesants tai ziņā, ka ūdens šķīdumā tas nav elektrolītiski disociēts. Hg(CN)₂ ir tik stabil, ka stipras skābes to nesadala un neizspiež no tā HCN skābi; turpretī Hg⁺⁺ iōns atņem CN' iōnus daudziem ļoti stabiliem kompleksiem cianīdiem. Sadalīt ūdens šķīdumā Hg(CN)₂ var ar sērūdeņradi.



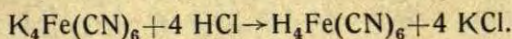
152. §. Kompleksie cianīdi. Ar ķīmisko enerģiju bagātajām CN' iōnam piemīt tik lielas kompleksu veidošanas spējas, kādu nav nevienam citam iōnam. Ja kādai smagā metāla sālij pieliek kalija cianīdu, tad sākumā rodas vienkāršs cianīds, kas izkrīt nogulšņu veidā. Ja pieliek vēl vairāk cianīda, tad nogulsnes atkal izšķīst; rodas komplekss cianīds, kas labi šķīst ūdenī. Tādu kompleksu cianīdu ir ļoti daudz. Vieni no tiem ir pastāvīgi baziskā vidē, bet skābā atskaldā HCN. Tādi ir Ag(CN)₂', Hg(CN)₄'', Cu(CN)₄'', Cd(CN)₄'', Au(CN)₄', Ni(CN)₄', Zn(CN)₄'' u. c. Tie visi ir tādi, kas molekulā satur 4 vai mazāk CN' iōnus.



Citi kompleksie cianīdi, kam grupā ir 6 CN' iōni, ir pastāvīgāki: stipras skābes tos nesadala vai sadala ļoti lēni. Tādi ir



Piem.,



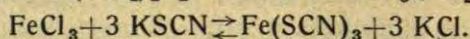
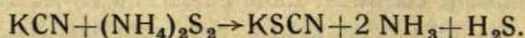
Te rodas brīvas kompleksas skābes.

153. §. Analitiski CN' iōnu atrod:

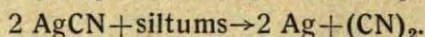
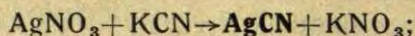
1*. **Pēc smakas:** viegli paskābināts analīzes šķīdums ož pēc rūgtajām mandeļēm, ja klāt ir kāds vienkāršs cianīds. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nesadalās un ir bez smakas.

2*. Pārvēršot cianīdu par **ferrocianīdu**. Mazai analīzes daļai pieliek dažus pilienus FeSO_4 un NaOH līdz baziskai reakcijai un labi saskalo. Tad pieliek dažus pilienus FeCl_3 , saskalo un paskābina, lai izšķīstu dzelzs hidroksīds. Zils šķīdums vai zilās nogulsnes norāda uz CN' iōnu (155).

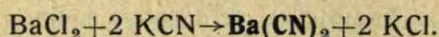
3*. Pārvēršot cianīdu par **rodāniōnu, SCN'**. Analīzi karsē uz ūdens vannas ar dažiem pilieniem ammonija polisulfīda, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, līdz kamēr maisījums kļūst bez krāsas un viss sulfīds ir sadalījies. Tad analīzi viegli paskābina un reaģē ar FeCl_3 . Sarkana nokrāsa norāda uz CN' iōnu.



4. AgNO_3 neitrālā vai vāji skābā vidē dod baltas pārslainas nogulsnes ($\text{Hg}(\text{CN})_2$ nedod), kas viegli šķīst ammonjakā. Ja nogulsnes nofiltrē un izkarsē, dabū brīvu sudrabu.



5. BaCl_2 vāji baziskā šķīdumā dod baltas nogulsnes, kas viegli šķīst etiķskābē.



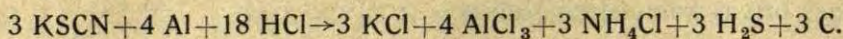
Kompleksos cianīdus atrod ar speciālām reakcijām, kas uzrāda visu kompleksu kopā ar centrālatomu.

154. §. **Rodānūdeņraža skābe, HSCN, un rodāniōns, SCN'**. Istabas temperatūrā rodānūdeņraža skābe ir gāze. Tā ir nepastāvīga un pārveidojas. Šķīst ūdenī; šķīdums ir stipra vienbaziska skābe.

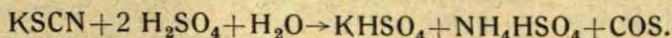
Rodānūdeņraža skābes sāļi — rodānīdus iegūst no cianīdiem, tos sakausējot ar sēru.

Rodānīdi viegli šķīst ūdenī, izņemot sudraba, svina, vienvērtīgā tallija un vienvērtīgā vara rodānīdus; bet visi tie šķīst rodānīda pārākumā kā kompleksas sāļi.

Spēcīgi oksidētāji: HNO_3 , Br_3 , NaBrO_3 u. c. oksidē rodāniōna sēru par H_2SO_4 un oglekli par CO_2 . Reducētāji, piem., $\text{Zn} + \text{HCl}$ rada H_2S . Kvantitatīvi rodānīdi sadalās, ja tos vāra ar $\text{Al} + \text{HCl}$: rodas ammonija sāļi, H_2S un C.

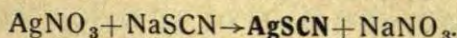


Sausi rodānīdi, ja tos karsē pašus par sevi, arī sadalās. KSCN karstumā, gaisam piekļūstot, oksidējas par sulfātu un cianātu, atdalot arī SO_2 . Smaigo metālu rodānīdi karstumā rada metāla sulfīdu, CS_2 , N_2 un $(\text{CN})_2$. Karsta konc. H_2SO_4 skābe arī sadala sausus rodānīdus: rodas ammonija sāls un oglekļa oksisulfīds COS , gāze, kas deg ar zilu liesmu.

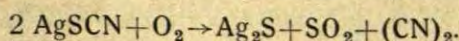


Reakcijas.

1. AgNO_3 dod baltas biežpienveidīgas nogulsnes, kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē, grūti ammonjakā, bet viegli kalija cianīdā.



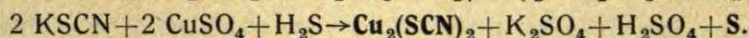
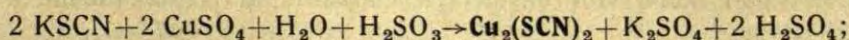
Ja sausu sudraba rodānīdu viegli karsē, rodas sudraba sulfīds:



Ja karsē stipri, pāri paliek metāllisks Ag.

2*. Trīsvērtīgās dzelzs sālis skābā šķīdumā dod sarkanu kā asins nokrāsu, kas pieder nedisociētām dzelzs rodānīdam, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Ja šķīdumam uzlej ēteri un saskalo, tad sarkanā nokrāsa pāriet ēterī. Sarkanu nokrāsu ar Fe^{3+} ionu var radīt arī acetāti un slāpēkļa oksīdi, bet tad tā nepāriet ēterī.

3. Divvērtīgās vara sālis dod melnas nogulsnes $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ koncentrētos šķīdumos. Bet ja pieliek kādu reducētāju (H_2SO_3 , H_2S), kas varu reducē par vienvērtīgu, tad rodas balts kuprorodānīds, $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$, kas nešķīst atšķaidītās skābēs. Tā kvantitatīvi var nogulsnēt visu rodānīdu.

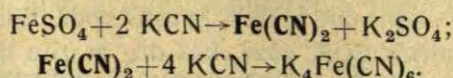


Ja reducēšanai lieto H_2S , tad vispirms jāpieliek CuSO_4 pārākumā, labi jāsaskalo un tad šķīdumā jāievada H_2S gāze, līdz kamēr melnās nogulsnes kļūst baltas un zilais šķīdums brūns, liek stāvēt 30 minūtes un filtrē. H_2S vispirms darbojas kā reducētājs un tad tikai kā nogulsnētājs. CuS zīmes (brūna nokrāsa) rāda, ka reducēšana ir pabeigta. Ar šo reakciju var atdalīt rodānionu no chlōriņa un bromiņa.

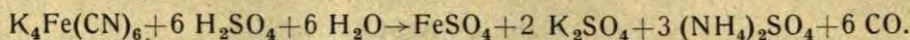
155. §. Ferrocianūdeņraža skābe, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, un ferrocianiōns, $\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$.

Bezūdens skābe ir balta kristalliska viela, sausā gaisā pastāvīga. Mitrā gaisā, sevišķi paaugstinātā temperatūrā, gaisa skābeklis to oksidē; atdalās HCN , rodas ferriferrocianīds, un viela kļūst zila. $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ viegli šķīst ūdenī; šķīdums ir stipra četrbaziska skābe. Parastā sāls ir $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

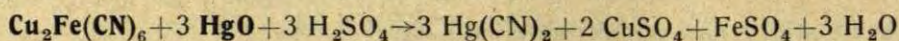
To iegūst kā blakus produktu deggāzes tīrīšanā. Laboratorijā mazā daudzumā to var iegūt, ja pie FeSO_4 , kam mazliet pielikts sārms, pielej KCN, līdz kamēr sākumā izkritušās nogulsnes atkal izšķīst.



Stipras minerālskābes ūdens šķīdumā pa daļai sadala komplekso ferrocianīdu: šķīdums ož pēc HCN (rūgto mandeļu smarža). Atšķaidīta H_2SO_4 skābe karstumā pa daļai izspiež HCN skābi, bet konc. H_2SO_4 skābe karstumā sadala visus kompleksos cianīdus.



Kompleksais $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ iōns saskaldās arī, ja to vāra ar HgO un atšķ. H_2SO_4 skābi.



Reakcija saprotama tā, ka Hg^{2+} iōns, kas rodas skābā vidē, atņem kompleksam CN^- iōnus un saistās ar tiem nedisociētā $\text{Hg}(\text{CN})_2$ molekulā. Analīzes gaitā sadalīšana ar konc. H_2SO_4 ir parocīgāka, jo ar to CN^- iōns tiek iznīcināts, bet te tikai saistīts un paliek analizē.

Sālis, ko veido kompleksais $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ iōns, pa lielākai daļai ir nešķīstošas. Ūdenī labi šķīst tikai sārmu metālu un sārmzemju metālu ferrocianīdi. Bet arī to starpā ir tādas, kas šķīst maz, proti, kad sāls ir ar diviem vai vairāk katiōniem molekulā, piem., $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (šķīst 0,26%), $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,25%), $\text{MgK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,19%).

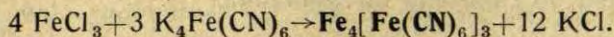
Oksidētāji skābā vidē oksidē ferrocianīdus par ferricianīdiem.

R e a k c i j a s.

156. §. 1*. AgNO_3 neitrālos un skābos šķīdumos dod baltu $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē un ammonjakā, bet viegli šķīst kalija cianīdā.

2*. CuSO_4 skābā šķīdumā dod brūnu kupriferrocianīdu, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

3*. FeCl_3 skābā šķīdumā dod zilu ferriferrocianīdu (Berlīnes zilumus).



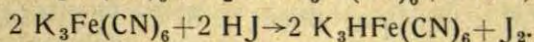
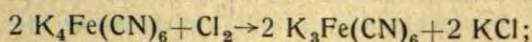
4. FeSO_4 (ja tas nesatur Fe^{3+} iōna!) dod baltas nogulsnes $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vai $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, kas drīz vien kļūst zilās, oksidējoties no gaisa skābekļa.

5. ZnCl_2 skābā šķīdumā dod baltas nogulsnes $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.

157. §. Ferricianūdeņraža skābe, $H_3Fe(CN)_6$, un ferricianiõns, $Fe(CN)_6'''$

Brīvu skābi iegūst, ja aukstu piesātinātu $K_3Fe(CN)_6$ šķīdumu samaisa ar konc. HCl kābi. Tā ir cieta zilzaļa kristalliska viela, kas ūdenī šķīst ar brūnu nokrāsu. Ūdens šķīdums ir stipra trīsbaziska skābe. Karstumā brīvā skābe viegli sadalās. Pret skābēm, bazēm un HgO šī skābe un tās sālis izturas tāpat kā $H_4Fe(CN)_6$ un tās sālis. Ūdenī šķīst sārmu un sārmzemju sālis. Smago metālu sālis nešķīst.

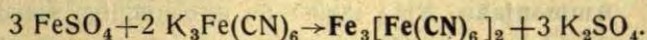
Iegūst ferricianīdus, oksidējot ferrocianīdus. Reakcija starp $FeCl_3$ un KCN rezultātu nedod. Ferrocianionā, $Fe(CN)_6''''$, Fe atoms ir divvērtīgs, bet ferricianionā, $Fe(CN)_6'''$, tas ir trīsvērtīgs. Tādēļ oksidētāji pārvērš $Fe(CN)_6''''$ par $Fe(CN)_6'''$, bet reducētāji darbojas pretējā virzienā.



R e a k c i j a s.

1. $AgNO_3$ neitrālos un skābos šķīdumos dod sarkanbrūnu $Ag_3Fe(CN)_6$, kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē bet viegli šķīst ammonjakā un ciankalijā.

2*. $FeSO_4$ neitrālos un skābos šķīdumos dod zilās nogulsnes (Tur n b u l a zilumu): ferrocianīdu.



3. $FeCl_3$ nogulsnes nedod.

4. Cinka sālis, raducētājiem (H_2SO_3 , H_2S) klātesot, nogulsnē baltu cinka ferrocianīdu, kas nešķīst atšķaidītās skābēs. Ar šo reakciju atdala ferrocianīdus un ferricianīdus no halogenīdiem un nitrātiem.

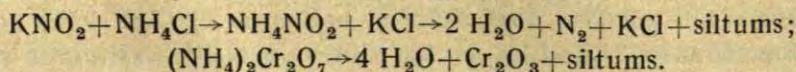
5. Konc. H_2SO_4 skābe karstumā sadala ferricianīdus tāpat kā ferrocianīdus.

Slāpēklis. N = 14,01.

Kārtības skaitlis 7. Vērtība — III, + II, + III, + IV un + V. Simbols N no nitrogenium = salpetra radītājs.

158. §. Dabā slāpēklis pa lielākai daļai atrodas gaisā brīvā veidā, maisījumā ar skābēkli, 78 % pēc tilpuma un 75 % pēc svara. Visi slāpēkļa savienojumi satur vairāk ķīmiskās enerģijas nekā brīvs N_2 , tādēļ tie pamazām pārvēršas par brīvu slāpēkli. Saistītā veidā slāpēklis atrodas Čīles salpetrī, $NaNO_3$, akmeņoglēs, kūdrā un dzīvajā dabā, kur tas ir olbaltumvielu nepieciešama sastāvdaļa.

Iegūst brīvu slāpēkli: rūpniecības vajadzībām, destillējot šķīdru gaisu; maisījumā ar ūdeņradi to iegūst no t. s. sūcamās gāzes (ģenarātor-gāzes un ūdens gāzes maisījuma); mazā daudzumā laboratorijas vajadzībām slāpēkli iegūst, karsējot kalija nitrāta un ammonija chlōrīda maisījumu, vai ammonija dichrōmātu pašu par sevi.

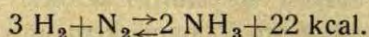


Izlieto slāpēkli rūpniecībā ammonjaka un slāpēkļskābes sintezei.

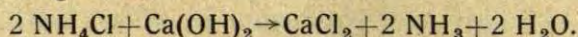
Īpašības. Inerta gāze bez krāsas un smakas. Normālos apstākļos 1 l sver 1,2505 g; k. p. -211° , v. p. -196° ; nedeg un neuztur degšanu. Brīvā veidā slāpēklis satur maz ķīmiskās enerģijas, tādēļ tieši tas savienojas tikai ar tādiem elementiem un savienojumiem, kas paši satur daudz ķīmiskās enerģijas. Tas savienojas un veido nitrīdus ar metalliem: Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ta u. c. un nemetalliem B, Si un H. Arī kalcija karbīds, CaC_2 , kas arī ir bagāts ar ķīmisko enerģiju, spēj saistīt brīvu slāpēkli eksotermā reakcijā, pie kam rodas kalcija cianamīds, $\text{CaCN}_2 + \text{C}$. Brīvs slāpēklis savienojas arī ar brīvu skābekli, bet šī reakcija ir endoterma un norit tikai ļoti augstā temperatūrā. Aplinkus ceļā var iegūt slāpēkļa savienojumus ar halogēniem, bet šie savienojumi ir ārkārtīgi nepastāvīgi.

Savienojumi ar ūdeņradi ir ammonjaks, NH_3 , hidrazīns, N_2H_4 un slāpēkļūdeņraža skābe, HN_3 .

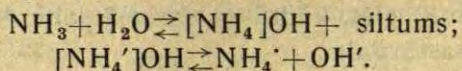
159. §. Ammonjaku, NH_3 , iegūst no akmeņoglēm sausā destillācijā, kur tas rodas kā blakus produkts deggāzes un koksa ražošanā. Lielā daudzumā to tagad iegūst arī sintetiski no ūdeņraža un gaisa slāpēkļa. Abu elementu savienošanas veicina katalizatori Fe, Os u. c. un liels ārējais spiediens (65). Reakcija ir eksoterma.



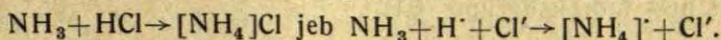
Laboratorijā mazā daudzumā ammonjaku iegūst no ammonija sālim, tās sadalot ar kādu negaistošu bazi:



Īpašības. Ammonjaks ir gāze bez krāsas, bet ar asu smaku. Normālos apstākļos 1 l sver 0,7717 g; k. p. -78° , v. p. -33° . Šķīst ūdenī vairāk nekā jebkurā cita gāze: pie 0° 1 tilpumā ūdens izšķīst ap 1200 tilpumu NH_3 , istabas temperatūrā ap 700 tilpumu. Ūdens šķīdumā NH_3 molekulai pievienojas vēl 1 H' iōns, kas nāk no ūdens molekulas, un rodas komplekss $[\text{NH}_4]'$, kam uz ārieni ir viens pozitīvs lādiņš; ārpusē paliek OH' iōns, kas var atskaldīties; tādēļ ammonjaka šķīdums ūdenī ir bāze. Reakcija ir apgriezeniska: ja šķīdumu vāra, viss NH_3 atkal iziet gaisā.



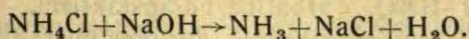
Kantainās iekavas, kas norāda, ka grupai NH_4^+ ir kompleksa uzbūve, parasti neraksta, lai gan tas būtu vēlams. Tāpat NH_3 pievieno sev H^+ iõnu no skābēm un veido ammonija sālis.



Jāatzīmē vēl viena ammonjaka raksturīga īpašība: tas kā dipols (34) var pievienoties daudziem metālu iõniem un veidot kompleksus katiõnus, t. s. a m m i n u s jeb amoniakātus: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$, $(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ u. c.

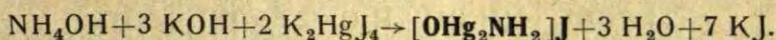
Reakcijas. Ammonija iõnu meklē no pirmanalizes.

1.* Stipras bāzes izspiež NH_3 no ammonija sālim.



Ja maisījumu (pirmanalize + NaOH) karsē, atdalās NH_3 , ko sajūt pēc smakas. Mitrš sarkanā lakmusa papīrītis garaiņos kļūst zils; HgNO_3 papīrītis kļūst melns (269).

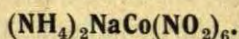
2*. Neslera reaģents, $\text{K}_2\text{HgJ}_4 + \text{KOH}$, sārmainos (!) šķīdumos dod brūnas nogulsnes vai brūnu nokrāsu. Ārkārtīgi jūtīga reakcija.



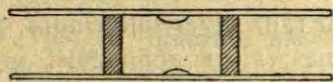
Šo reakciju traucē smago metālu katiõni, kas ar reaģentu arī dod nogulsnes. Tādēļ reakciju izdara tā, ka NH_3 destillē no analizes un garaiņus ielaiž reaģenta šķīdumā.

Ammonija iõnam dažas nogulsnēšanas reakcijas ir kopējas ar K^+ iõnu.

3. $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ etiķskābos šķīdumos dod dzeltenu



4*. Mikroreakcija ar chlõrplatinātu vai tripelnitrītu. Šīs reakcijas ir līdzīgas kalija reakcijām, tādēļ tās nevar izdarīt tieši ar analizes pilienu, bet NH_3 iepriekš jāizspiež no analizes un jāuztver reaģenta pilienā, lietojot divus priekšmeta stikliņus un no korķa vai gumijas izgrieztu riņķi (augstums apm. 3 mm, caurm. 8 mm). Analizes pilienu vai sausu analizi sajauc ar pilienu ļoti koncentrēta NaOH, uzliek riņķi un pārsedz ar otru stikliņu, kam apakšā karājas reaģenta piliens (17. zīm.): 10-%īgs $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ šķīdums, vai $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ šķīdums (265). NH_3 difundē no analizes reaģenta pilienā bez sildīšanas. Pēc īsa brīža noņem virsējo stikliņu un apskata reaģenta pilienu mikroskopā.



17. zīm.

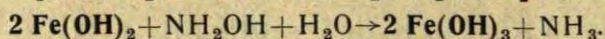
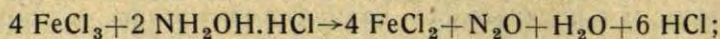
Ar chlõrplatinātu NH_4^+ veido citrondzeltenu s ok t a e d r u s un tā kombinācijas, ar tripelnitrītu t u m š b r ū n u s, g a n d r ī z m e l n u s k u b u s. Tveramais daudzums 1 γ NH_3 .

Bet HClO_4 un H_2SiF_6 nogulsnes nedod (atšķirība no K^+ ióna).

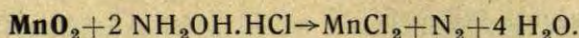
160. §. Hidroksilamīns, NH_2OH , ir ammonjaks, kuŗā viens H atoms ir apmainīts pret hidroksilgrupu $-\text{OH}$.

Brīvs NH_2OH ir balta, kristalliska viela; k. p. 33° , v. p. 58° zem 26 mm spiediena. Ūdens šķīdumā NH_2OH ir baze, vājāka par NH_4OH ; nav pastāvīgs un lēni sadalās jau istabas temperatūrā. Ar stiprām skābēm rada sālis un, tāpat kā NH_3 , pievienojot H^+ iónu, veido hidroksilammonija iónu: $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{NH}_3\text{OH}]^+$. Sālis $[\text{NH}_2\text{OH}]\text{Cl}$ (pa laikam to raksta $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$ un $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$ ir pastāvīgas.

NH_2OH ir spēcīgs reducētājs, jo pats tas viegli oksidējas par N_2 , slāpēkļa oksīdiem vai HNO_2 , atkarībā no apstākļiem. Ag^+ , Hg^{++} un Au^{+++} iónus tas reducē līdz brīvam metallam, Cu^{++} par Cu_2O (Fehling'a šķīdumā). Dažos gadījumos NH_2OH darbojas arī kā oksidētājs un tad tas pats reducējas par NH_3 . Raksturīga ir NH_2OH reakcija ar dzelzs sālim: skābā šķīdumā tas reducē Fe^{+++} iónu par Fe^{++} iónu, bet baziskā vidē oksidē $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

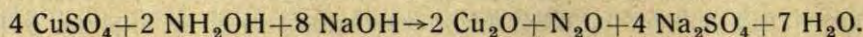


Turpreti mangāna dioksīdu, MnO_2 , tiklab skābā kā baziskā vidē tas reducē par Mn^{++} iónu un pārved atpakaļ šķīdumā.



Šo hidroksilamīna īpašību izmanto analitiskā praksē dzelzs atdalīšanai no mangāna.

A n a l i t i s k i a t r o d hidroksilamīnu: 1) Fehling'a šķīdums dod nogulsnes:

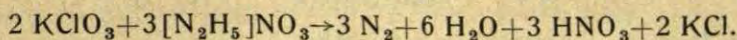


2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ar NH_3 un NH_2OH kļūst sarkans, ja tam pieliek dažus pilienus mangāna sulfāta, MnSO_4 .

161. §. Hidrazīns, N_2H_4 . Brīvā veidā hidrazīns, N_2H_4 , ir šķidrums bez krāsas, bet ar īpatnēju smaku; k. p. $+1,4^\circ$, v. p. 114° . Ar ūdeni tas rada hidroksīdu: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{N}_2\text{H}_5]^+ + \text{OH}'$. Ūdens šķīdumam ir vājas bāzes raksturs. Ar stiprām skābēm hidrazīns rada divas sāļu rindas, atkarībā no tam, vai H^+ ións koordinējas pie vienas vai pie abām NH_2 grupām, piem., $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ un $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$, $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{NO}_3$ un $[\text{N}_2\text{H}_6](\text{NO}_3)_2$ u.c. Atšķaidītas skābes veido vienbaziskās sālis. Parasti šo sāļu formulas raksta bez iekavām, piem., $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$, un tad šādu formulu lasa: hidrazīna hidrochlōrīds.

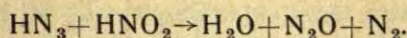
Ja raksta ar iekavām, tad ar to rāda, ka sāls ir atvasināta no amonija, $[\text{NH}_4]^+$, iōna; tādā gadījumā formulu $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ lasa: hidrazīnija chlōrīds un $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$ ir hidrazīnija dichlōrīds. Brīvs $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ karstumā sadalās par NH_3 , N_2 un H_2O ; sālis turpretī ir pastāvīgas līdz 300° .

Analitiskā praksē hidrazīna sālis lieto kā spēcīgu reducētāju; pats tas oksidējas par N_2 molekulu. Šķīdumos tas nogulsnē Ag^+ , Hg^{++} un Au^{+++} iōnus brīvu metālu veidā; skābā vidē reducē Cu^{++} par Cu^+ , bet baziskā par metāllisku Cu . Savādā kārtā tādi spēcīgi oksidētāji kā ClO_3^- , BrO_3^- un JO_3^- iōni pat karstumā nereaģē ar hidrazīnu; bet ja pieliek CuO , kas darbojas kā katalizators, reakcija norit ļoti strauji jau istabas temperatūrā.



Raksturīga ir hidrazīna reakcija ar slāpēkļpaskābi, HNO_2 ; tā norit kvantitatīvi visatšķaidītākos šķīdumos: rodas slāpēkļūdeņraža skābe, HN_3 , kas savukārt reaģē ar HNO_2 un to sadala. Galu galā visa HNO_2 (un arī visi slāpēkļa oksīdi, izņemot N_2O) kvantitatīvi reducējas par N_2 un N_2O (168). Tādēļ hidrazīna sālis lieto NO_2^- iōna un slāpēkļa oksīdu iznīcināšanai.

162. §. Slāpēkļūdeņraža skābe, HN_3 , un azīdiōns, N_3^- . Brīva skābe ir šķidrums bez krāsas, bet ar asu smaku; stipri dedzina ādu. V. p. $+37^\circ$. Viegli eksplodē ar lielu brizanci: $2 \text{HN}_3 \rightarrow \text{H}_2 + 3 \text{N}_2 + 123 \text{ kcal}$. Šķīst ūdenī un alkoholā. Ūdens šķīdumā ir disociēta ap 1%. Sālis sauc par a z ī d i e m. Tās ir pastāvīgas, bet no karstuma eksplodē, sevišķi sudraba azīds, AgN_3 , un svina azīds, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$; tās abas eksplodē arī no sitiena. Laboratorijā azīdus (parasti NaN_3) lieto par reducētāju NO_2^- iōna iznīcināšanai. Reakcija ir kvantitatīva visatšķaidītākos šķīdumos.

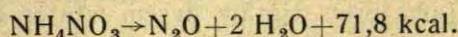


Spēcīgi reducētāji: H_2S , H in statu nascendi, HJ u. c. reducē HN_3 par NH_3 un N_2 . Brīva skābe, lai gan tā ir maz disociēta, diezgan labi šķīdina daudzus metālus, atdalot ūdeņradi.

A n a l i t i s k i azīdiōnu, N_3^- , atrod, atdestillējot no paskābinātas analīzes HN_3 un uztverot to AgNO_3 šķīdumā: rodas baltas AgN_3 nogulsnes; vai arī CuSO_4 šķīdumā, tad rodas tumšbrūnas $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ nogulsnes.

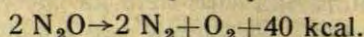
Savienojumi ar skābekli.

163. §. Slāpēkļa oksīduls, slāpēkļa (I)-oksīds, N_2O . To iegūst, karšējot amonija nitrātu virs 200° . Sadalīšanās reakcija ir eksoterma.

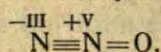


Tā ir gāze bez krāsas ar vieglu saldenu smaržu. Pie 0° un 3 atm. spiediena tā sašķīdrinās. Nelielā daudzumā ieelpota, tā patikami uzbudina

nervu sistemu, tādēļ to sauc arī par „jautrības gāzi“. Vienā tilp. ūdens šķīst 3 tilp. N_2O , bet šķīdumam nav skāba reakcija. Visas vielas, kas deg gaisā, vēl labāk deg arī N_2O atmosfērā. N_2O ir endoterms, ar ķīmisko enerģiju bagāts savienojums. No elektriskās dzirksteles tas eksplodē ar lielu troksni; šķidr N_2O dažreiz eksplodē pats no sevis.

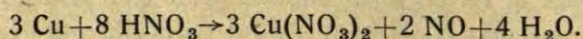


Pēc formulas abi N atomi molekulā iznāk +I-vienvērtīgi. Bet ir iespējama arī tāda formula, kurā viens N atoms ir negatīvi trīsvērtīgs, bet otrs pozitīvi piecvērtīgs, kādi tie ir amonija nitrātā:



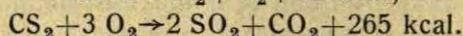
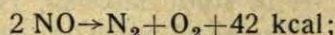
Tagad šo formulu uzskata par pareizāku.

164. §. Slāpēkļa (II)-oksīds, slāpēkļa oksīds, NO. To iegūst, reducējot slāpēkļskābi ar vara skaidiņām.

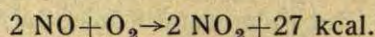


Rūpniecībā to iegūst, karsējot gaisu sevišķos elektriskos cepļos pāri 2500° . Tad slāpēklis savienojas ar skābekli. Reakcija ir endoterma un apgrīzeniska. Ātri atdzēsējot, izdodas „iesaldēt“ līdzsvaru (67) un saistīt ap 2% no sakarsētā slāpēkļa par NO.

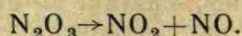
I p a š ī b a s. NO ir gāze bez krāsas. Ūdenī šķīst maz (ja no ūdens ir izdzīts viss skābeklis). Samērā labi tas šķīst $FeSO_4$ šķīdumā, kur veido brūnu nestabilu savienojumu $FeSO_4 \cdot NO$. Pie 1000° NO atkal sadalās. NO neuztur degšanu, jo skābekli tas sāk atdalīt tikai virs 900° ; bet ja degviela ir bagāta ar ķīmisko enerģiju un sadegot attīsta lielu karstumu, tad tā deg. Ja samaisa sēroglekļa, CS_2 , tvaiku ar NO un aizdedzina, tad maisījums sadeg ar lielu spožumu. Abas šīs vielas ir endoterma.



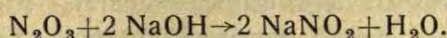
Zemākā temperatūrā ($<600^\circ$) NO pats pievieno gaisa skābekli ekso-termā reakcijā un oksidējas par brūnu dioksīdu NO_2 .



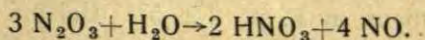
165. §. Slāpēkļa trioksīds, slāpēkļa (III)-oksīds, N_2O_3 . Istabas temperatūrā tas ir brūna gāze; pie -10° sabiezē par indigozilu šķīdumu, pie -102° sasilst. Jau zemās temperatūrās viegli sadalās:



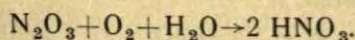
Šo gāzu maisījums pret stiprām bazēm izturas tā, it kā tas sastāvētu no tīra N_2O_3 : rodas nitrīti.



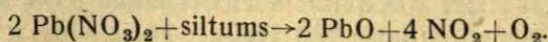
N_2O_3 šķīst arī tīrā ūdenī pie 0° ar iezilganu nokrāsu, bet no šķīduma atdalās NO; šķīdumā paliek slāpēkļskābe, kas rodas no trioksīda disproporcionēšanās:



Bet ja ir klāt gaiss vai tīrs O_2 , tad rodas tikai slāpēkļskābe:

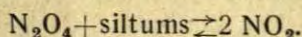


166. §. Slāpēkļa dioksīds, NO_2 , un tetroksīds, slāpēkļa (IV)-oksīds, N_2O_4 . Dioksīdu iegūst, termiski sadalot svina nitrātu.

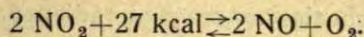


Garaiņus uztver U caurulē, kas tiek dzesēta ar ledu.

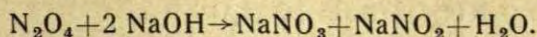
Īpašības. Pie -10° tas sasilst par baltu kristallisku masu. No -10° līdz $+21^\circ$ tas ir šķīdums, zemās temperatūrās iedzeltens, augstākās arvien tumšāks un pie $+21^\circ$ tas ir tumšsarkans. Virs 21° tā ir tumšsarkana gāze, kuras īpatnējais svars atbilst formulai N_2O_4 . Ja temperatūra ceļas, īpatnējais svars pamazinās un pie 150° tas atbilst formulai NO_2 . Ja temperatūra krītas, notiek polimerizēšanās, un visas pārmaiņas norit pretējā kārtībā.



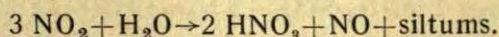
Ja temperatūra ceļas virs 200° , tad sāk atskaldīties skābeklis; pie 650° pastāv tikai NO.



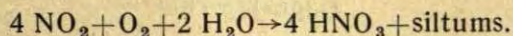
Stiprās bazēs NO_2 un N_2O_4 šķīst tā, it kā tie būtu slāpēkļskābes un slāpēkļpaskābes kopīgs anhidrīds: rodas nitrāts un nitrīts.



Ūdenī tie šķīst ar zaļzilu nokrāsu. No šķīduma atdalās NO, bet šķīdumā paliek slāpēkļskābe.

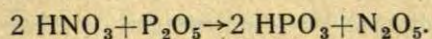


Ja šķīdumam var piekļūt gaisa skābeklis, tad rodas tikai slāpēkļskābe:

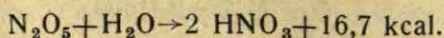


Slāpēkļa dioksīds ir ļoti spēcīgs oksidētājs. Izšķīdināts konc. slāpēkļskābē tas tai piešķir brūnu nokrāsu un lielas oksidēšanas spējas.

167. §. Slāpēkļa pentoksīds jeb slāpēkļskābes anhidrīds, N_2O_5 . To iegūst no slāpēkļskābes, tai atņemot ūdeni ar fosfora pentoksīdu un maisījumu destillējot zem pamazināta spiediena istabas temperatūrā.

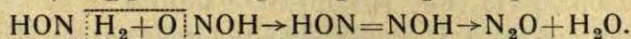
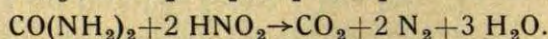
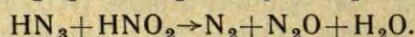
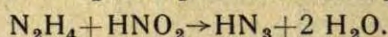
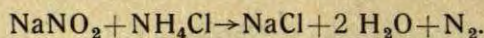


Tvaikus uztver ar ledu dzesināmā traukā. Destillāts sastāv no 2 slāņiem: virsējais oranžā krāsā ir slāpēkļa pentoksids, bet apakšējais slāpēkļskābe. To atšķir ar dalītāju piltuvi. Atdzesēts līdz 0° pentoksids pārvēršas par caurspīdīgiem kristalliemi, ar k. p. +29,5°. Gaisma to sadala, atskaldot skābekli. Viegli eksplodē. Ūdenī tas šķīst ar diezgan lielu siltuma atdalīšanos; rodas slāpēkļskābe.



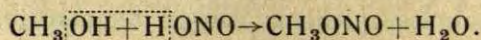
168. §. Slāpēkļpaskābe, HNO₂, un nitrīts, NO₂'. Brīva paskābe ir pazīstama tikai stipri atšķaidītos ūdens šķīdumos, bet arī te tā sadalās: rodas slāpēkļskābe un atdalās NO (165). Tā ir vidēja stipruma skābe. Sārmu un sārmzemju metālu nitrīti ūdens šķīdumā ir hidrolizēti un rāda bazisku reakciju. Rūpniecībā lieto kalija un natrija nitrītus dažādās sintezēs. Šos nitrītus iegūst no nitrātiem, tos reducējot ar svīnu vai oglekli. Visi nitrīti labi šķīst ūdenī, grūti šķīst tikai sudraba nitrīts, AgNO₂. Slāpēkļpaskābe ūdens šķīdumā ir oksidētājs; tā oksidē J' iōnu par J₂, Fe^{II} iōnu par Fe^{III} iōnu. Bet tā var būt arī reducētājs, jo citi spēcīgāki oksidētāji to oksidē par slāpēkļskābi resp. par nitrātiōnu, NO₃'. Tādi ir skābā šķīdumā: permangānātiōns, MnO₄', dichrōmātiōns, Cr₂O₇'', bromātiōns, BrO₃', chlōrātiōns, ClO₃', jōdātiōns, JO₃'; to oksidē arī hipochlōrītiōns, ClO', natrija bikarbonāta, NaHCO₃, klātbūtē. Paši šie oksidētāji iōni tad reducējas par mangānoiōnu, Mn^{II}, chrōmīiōnu, Cr^{III}, brīvu Br₂, Cl₂, J₂ un Cl' iōnu.

Nitrīts, NO₂', ar lielu tieksmi reaģē ar tādiem reducētājiem, kas satur slāpēkli un rezultātā dod N₂ vai N₂O molekulu. Tādas vielas ir ammonija sāļi, hidrazīns, slāpēkļūdeņraža skābe, hidroksilamīns, urīnviela.



slāpēkļpaskābe

Otra NO₂' iōna īpatība ir tā, ka vāji skābos šķīdumos tas ar iōnu reakcijas ātrumu reaģē ar visiem vienvērtīgiem alkoholiem (t. i. tādiem, kuŗu molekulā ir viena OH grupa) un rada ēsterus. Metil- un etilēsteri istabas temperatūrā ir gāzveidīgas vielas, kas atdalās no analīzes šķīduma.



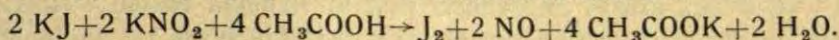
metilalkohols

metilēsteris

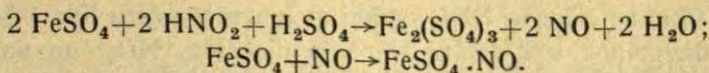
Nitrītiņa, NO_2' , reakcijas.

1. AgNO_3 neitrālos šķīdumos dod baltu AgNO_2 , kas viegli izšķīst skābēs un arī karstā ūdenī (1:300).

2*. KJ ar etiķskābi paskābinātā šķīdumā dod brīvu J_2 . Ja nitrītiņa ir maz, tad analīzei pieliek pilienu sēroglekļa CS_2 un saskalo. Atbrīvotais J_2 tad izšķīst sēroglekļa pilienā ar sarkanvioletu nokrāsu.



3*. FeSO_4 ar atšķ. H_2SO_4 skābi dod brūnu krāsojumu, kas rodas no nestabila savienojuma $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$.



Nitrītiņš šādu reakciju dod tikai tad, ja analīzi samaisa ar konc. sērskābi.

4*. **Mikroreakcija** ar sulfanilskābi, $\text{HSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, un α -naftilamīnu, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$, (pēc F e i g l'a). Reagenti: 1) 0,1 g sulfanilskābes šķīdot izšķīdina 10 cm^3 -os 30%-īgas etiķskābes; 2) 0,03 g α -naftilamīna uzvāra ar 7 cm^3 -iem ūdens, liek nostāties un dekantē no zili violetajām nogulsnēm. Dzidro bezkrāsas šķīdumu samaisa ar 3 cm^3 ledusetiķskābes.

Reakciju izdara uz baltas porcelāna plates. Neitrālu vai etiķskābu analīzes pilienu samaisa ar 1 pilienu sulfanilskābes un 1 pilienu α -naftilamīna: sarkana nokrāsa norāda uz NO_2' iōnu. NO_3' iōns netraucē. Tveramais daudzums 0,01 γ ; robežkoncentrācija 1:500.000.

Atdališana no nitrītiņa, NO_3' . Nitrītiņš, NO_2 , traucē dažas nitrītiņa, NO_3' , reakcijas, tādēļ to atdala vai sadala. Atdališanu izdara ar metilalkoholu, CH_3OH , (a), sadališanu ar hidrazīnsulfātu, $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{HSO}_4$, (b).

a) Neitrālai analīzei pielej līdzīgu tilpumu metilalkohola, maisījumu paskābina un liek caur to burbuļot gaisam vai CO_2 gāzei. Metilalkohola pārākumu pēc tam iztvaicē.

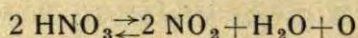
b) Neitrālai analīzei pieliek sausu hidrazīnsulfātu, paskābina ar atšķ. sērskābi un uzvāra. Reakcijas sk. augstāk.

Pēc atdališanas resp. sadališanas ir jāpārlicinās ar KJ , vai reakcija ir pilnīga.

Slāpēkļskābe, HNO_3 , un nitrītiņš, NO_3' .

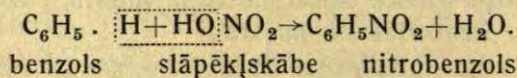
169. §. **Īpašības.** Tīra slāpēkļskābe ir šķidrums bez krāsas; gaisā kūp; verd pie 86° un sasilst pie -41° par baltiem kā sniegs kristalliem. Ir pazīstams monohidrāts $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ar k. p. -38° un trihidrāts $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ar k. p. $-18,5^\circ$. Ar ūdeni slāpēkļskābe maisās visās attiecībās. Ja vāra atšķaidītu šķīdumu, tad tas koncentrējas, jo izgaist galvenā kārtā

ūdens, līdz kamēr HNO_3 koncentrācija pieaug līdz 68% pēc svara. Šāds maisījums pārtvaicējas pastāvīgā $120,5^\circ$ temperatūrā un tā sastāvs vairs nemainās. To pašu dabū, ja vārā skābi ar lielāku koncentrāciju. Tad sākumā izgaist HNO_3 skābe, līdz kamēr atlikumā paliek 68%-īgā skābe, kuŗas sastāvs turpmākā pārtvaices gaitā vairs nemainās. Šādas 68%-īgas skābes īpatnējais svars ir 1,4, un tirgū to sauc par koncentrētu HNO_3 skābi. Tā ir bez krāsas un gandrīz nesatur slāpēkļa oksīdu. Atšķaidot ar ūdeni, no tās iegūst otru tirgus šķirni ar īpatnēju svaru 1,2, ko laboratorijās sauc arī par koncentrētu, atšķirībā no atšķaidītās, kas laboratorijās parasti ir 2-normāla. Bez tam oksidēšanas reakcijām un dažādām sintezēm tirgū laiž sarkano kūpošo HNO_3 skābi ar īpatnējo svaru līdz 1,54. Tā satur lielā daudzumā izšķīdinātu slāpēkļa dioksīdu, NO_2 , un darbojas kā ļoti spēcīgs oksidētājs. Parastā 68%-īgā slāpēkļskābe, kas ir bez krāsas, gaismas ietekmē un arī paaugstinātā temperatūrā sadalās un kļūst dzeltena. Ir ieteicams to uzglabāt sarkana stikla pudelēs un tumšā vietā, jo apgrieziskā sadalīšanās reakcija.

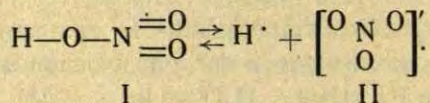


tumsā iet atpakaļ, un dzeltenā nokrāsa pazūd. Raksturīgs ir tas apstāklis, ka tīra bezūdens HNO_3 skābe verd pie 86° , bet 68%-īgā pie $120,5^\circ$. Ja tas būtu vienkāršs HNO_3 un H_2O maisījums, tad viršanas temperatūrai vajadzētu būt starp 86° un 100° . Tādēļ ir jāpieņem, ka šķīdumā atrodas HNO_3 un H_2O ķīmiskais savienojums, proti hidratī. Pēc procentuālā sastāva iznāk, ka tam vajaga būt monohidrāta un trihidrāta maisījumam.

170. §. Pseudoskābe un īstā skābe. Spriežot pēc HNO_3 skābes, tās ēsteru un sāļu absorpcijas spektriem, jāpieņem, ka konc. HNO_3 skābei un tās ēsteriem ir citāda NO_3 -grupas struktūra nekā atšķaidītai skābei un sālīm. Arī ķīmiskās reakcijas ar konc. HNO_3 skābi norit pa daļai citādi nekā ar atšķaidītu. Konc. skābe daudzkārt reaģē tā, it kā tā saturētu OH-grupu, piem., nitrēšanas reakcijās ar organiskiem aromatiskiem savienojumiem.



Atšķaidīta HNO_3 skābe šādu reakciju nedod. Tādēļ pieņem, ka HNO_3 skābei var būt divas t a u t o m e r a s formas, kas viegli pārveidojas viena otrā, ko izteic ar šādām struktūras formulām.

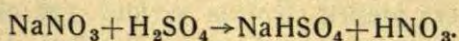


Pirmo formu, kuŗā H atoms ir saistīts pie viena noteikta O atoma, sauc par p s e i d o f o r m u; otro, kur ūdeņradis ir saistīts pie visas $[\text{NO}_3]'$ grupas

un var ap to brīvi kustēties, sauc par i s t o j e b i ō n o g e n o formu. Pirmā struktūras formula ir vecā valenču formula, otrā jaunā koordinācijas formula. No tā ir redzams, ka abas šīs formulas ir derīgas, katra savā vietā. Konc. HNO_3 skābe tā tad satur galvenā kārtā pseidoskābi, bet atšķaidītā isto skābi. Visi nitrāti ir atvasināti no istās skābes, bet ēsteri no pseidoskābes.

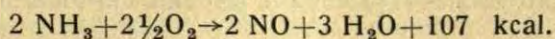
Tāda pseidofорма un istā forma var būt arī citām skābēm, kas satur skābekli.

171. §. Iegūst slāpēkļskābi no Čiles salpētra, NaNO_3 , to sadalot ar konc. sērskābi.



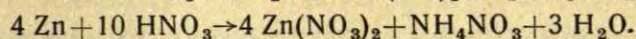
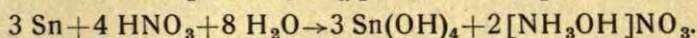
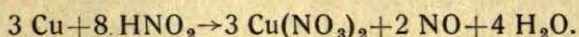
Lai nebūtu stipri jākarsē, uz 1 molu NaNO_3 ņem 1 molu H_2SO_4 ; tad paliek pāri natrija bisulfāts, ko izlieto sodas fabrikas. Slāpēkļskābes pārtvaicēšanu jaunākā laikā izdara zem pamazināta spiediena.

Otrs iegūšanas veids ir ammonjaka, NH_3 , oksidēšana ar gaisa skābekli katalizatoriem klātesot. Par katalizatoriem lieto platīnu un dzelzi ar bismuta piemaisījumu. Oksidēšanas reakcija ir stipri eksoterma, tādēļ aparāti, kuŗos tā norit, jādzesē.



Kā blakus produkts rodas ammonija nitrīts, NH_2NO_2 , un N_2 . Oksidēšanā iegūtais slāpēkļa (II)-oksīds pazeminātā temperatūrā ar gaisa skābekli oksidējas tālāk par dioksīdu NO_2 un slāpēkļskābi.

172. §. Slāpēkļskābes ķīmiskā daba. Karsta konc. HNO_3 skābe ir spēcīgs oksidētājs. Nemetallus C, P, Se un Te tā oksidē līdz augstākai vērtību pakāpei, J par J_2O_5 . Tā iedarbojas uz visiem metalliem, izņemot Au, Ir, Pt un Ta. Koncentrēta skābe neoksidē arī Cr un Fe: tie pasivējas (laikam pārklājas ar plānu oksīdu kārtiņu, kas tos aizsargā), bet atšķaidīta HNO_3 tos oksidē. Arī Al nešķīst aukstā skābē, bet karstā šķīst. Pati HNO_3 skābe pie tam reducējas. Ja oksidējamais metalls ir cēlāks (62) par ūdeņradi (neizspiež ūdeņradi no skābes: Pd, Ag, Hg, Cu, Bi), tad rodas NO, kas ar gaisa skābekli rada brūnus tvaikus N_2O_4 ; bet ja oksidējamais metalls ir necēlāks par ūdeņradi (izspiež ūdeņradi no skābes: Zn, Fe, Ni, Co, Sn u. c.), tad HNO_3 reducēšanās produktos ir arī hidroksilamīns, NH_2OH , un ammonjaks, NH_3 . Ja NO_3^- iōna reducēšanu izdara bāziskā vidē, tad vienmēr rodas ammonjaks.



173. §. Autokatalize. Ja metallus, kas ir cēlāki par ūdeņradi, vai to sulfīdus oksidē ar aukstu vai karstu 2-normālu HNO_3 skābi, tad var novērot raksturīgu parādību; sākumā reakcija it kā nemaz nenorit, tad tā lēni sākas un spēji pieņemas ātrumā. To izskaidro ar slāpēkļskābes un slāpēkļa oksīdu katalitisko darbību. Tirā atšķaidītā HNO_3 skābē šo katalizētāju piemaisījumu nav, bet tie rodas reakcijas gaitā. Oksidējamais metāls atņem HNO_3 molekulai vienu O atomu un reducē to par slāpēkļskābi, HNO_2 , kuŗa saskaldās. HNO_2 un slāpēkļa oksīdi pievienojas HNO_3 molekulām un katalizē to saskaldīšanos. Pieņem, ka te rodas kāds nestabils starpprodukts (varbūt $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5$?) ar lielām oksidētāja spējām. Ja slāpēkļskābei jau iepriekš pieliek slāpēkļa oksīdus, tad oksidēšanas reakcija ar metālu ir strauja jau no paša sākuma. Turpretī, ja HNO_3 skābē ievied vielas, kas iznīcina HNO_2 un slāpēkļa oksīdus, piem., NaN_3 vai N_2H_4 , tad oksidēšanas reakcija nenotiek stundām ilgi. Tādu reakciju, kuŗas gaitā rodas vielas, kas reakcijas ātrumu palielina, sauc par **autokatalitisku**.

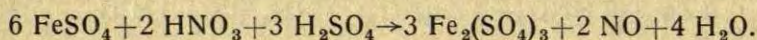
Tira atšķaidīta (2 n) HNO_3 istabas temperātūrā neoksidē tādus spēcīgus reducētājus kā HJ, H_2S un H_2SO_3 , ko viegli oksidē citi oksidētāji. No tā var secināt, ka slāpēkļskābe bez slāpēkļa oksīdiem ir vājš oksidētājs.

174. §. Nitrātiņa, NO_3' , reakcijas. Visi nitrāti labi šķīst ūdenī, tādēļ NO_3' iņa atrašanai nav nevienas neorganiskas nogulsnēšanas reakcijas. Visas NO_3' iņa pierādīšanas reakcijas pamatojas uz tā reducēšanu. Nogulsnēšanas reakciju dod kāda organiska viela „nitrons“; tā ir vāja organiska triazolbaze $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, kas vāji skābā vidē pievieno vienu molekulu HNO_3 un rada grūti šķīstošu (1: 60000) sāli.

1*. Nitrona reaģents (1 g nitrona uz 10 cm^3 5%-īgas etiķskābes) rada analīzes šķīdumā, kas paskābināts ar dažiem pilieniem atšķ. sērskābes, baltas nogulsnes $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$.

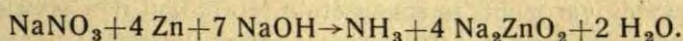
Šo reakciju traucē NO_2' , Br', J', CrO_4'' , ClO_3' ClO_4' SCN' $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ un $\text{C}_2\text{O}_4''$ iņņi; tie arī rada baltas nogulsnes.

2*. FeSO_4 +konc. H_2SO_4 skābe. Dažus cm^3 analīzes novārījuma ar sodu (pirms neitrālīzēšanas ar HNO_3 skābi!) paskābina ar atšķ. HCl skābi, tad samaisa ar konc. FeSO_4 šķīdumu un labi saskalo. Maisījumam uzmanīgi pielej konc. H_2SO_4 skābi, stobriņu turot ieslīpi, lai skābe tecētu gar stobriņa malu un sakrātos apakšā zem analīzes un ar to nesajauktos. Ja klāt ir nitrāts, tad starp abiem šķīdumiem rodas melns vai brūns riņķis.



NO ar vēl neoksidētu FeSO_4 rada nestabilu $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$. Šo reakciju traucē NO_2' , Br' , J' , ClO_3' , BrO_3' , JO_3' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, SCN' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, un $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$. Ja šie iōni ir klāt, tad vispirms aizdzen nitrītu ar metilalkoholu un atšķ. H_2SO_4 (168), tad reducē pārējos aniōnus ar H_2S un nogulsnē (pēc H_2S izdzišanas!) ar sudraba acetātu. Pēc tam meklē NO_3' iōnu parastā kārtā.

3*. Zn-putekļi ar NaOH sārmu reducē NO_3' iōnu par NH_3 . Analizējamo vielu vai tās aniōnu novārījumu sajauc ar NaOH sārmu lielā pārākumā. Ja klāt ir ammonija sālis, tad vāra, kamēr viss NH_3 ir izdzīts; tad pieliek Zn-putekļus un vāra atkal: ja klāt ir nitrāts, tad atdalās NH_3 , ko atrod parastā kārtā.



Nitrīti dod tādu pašu reakciju. NO_2' iōnu atdala ar metilspirtu un atšķ. H_2SO_4 skābi. Bet arī citi aniōni, kas satur slāpēkli (SCN' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, CN'), var attīstīt NH_3 , ja tos vāra ar NaOH sārmu un Zn-putekļiem. Tos var nogulsnēt ar sudraba acetātu.

4*. Difenilamīns, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, dod ar HNO_3 zilu nokrāsu. Difenilamīnu (dažus kristalliņus) izšķīdina 1—2 cm^3 konc. H_2SO_4 skābes un šķīdumam piepilina ar etiķskābi neitrālizētu aniōnu novārījumu. Šī reakcija ir ļoti jūtīga, bet to dod visi oksidētāji. Bet tos var iepriekš reducēt, piesātinot paskābinātu analīzi ar H_2S vai pielejot H_2SO_3 .

5. Brucīna, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, šķīdums konc. sērskābē dod ar šķīdumu, kas satur tikai nitrāta zīmes, intensīvu sarkanu nokrāsu, kas vēlāk kļūst dzeltensarkana. Šo ārkārtīgi jūtīgo reakciju lieto mazu nitrāta daudzumu kvantitatīvai noteikšanai, piem., dzeramā ūdenī; bet iepriekš jāpārlicinās, vai pašā sērskābē nav nitrāta zīmes. Brucīna šķīdums (0,02%) katrreiz pagatavojams svaigs. Brucīns ir spēcīga inde. Līdzīgu reakciju dod nitrīti un chlōrāti; tie iepriekš reducējami.

Mikroreakcija uz nitrātiōnu ir tā pati brucīna reakcija, izdarāma ar pilieniem uz baltas porcelāna plates. Tveramais daudzums 0,06 γ NO_3' , robežkoncentrācija 1:800000.

Sērs. S = 32,06.

Kārtības skaitlis 8. Vērtība —II, +IV un +VI.

175. §. Dabā sērs atrodams kā tīrradnis vulkāniskos apgabalos. Eiroponā Sicīlijas salā vulkāna Etnas apkārtnē, Kaukazā, Japānā, Amerikā, Luizianā un Teksasā (kur gan vulkānu nav). Saistītā veidā sērs atrodas sulfīdu minerālos, visbiežāk piritā. FeS_2 , galenītā, PbS , u. c.: tad sulfā-

tos ģipsī, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, anhidritā, CaSO_4 , smagajā špatā, BaSO_4 , u. c. Dzīvajā dabā saistīts sērs atrodas olbaltumvielās. Gadā iegūst un izlieto ap 6.500.000 tonnu sēra, galvenā kārtā pirita veidā. Trīs ceturtdaļas no šā daudzuma iziet sērskābes ražošanai, pārējais kaučuka vulkanizēšanai un citām vajadzībām.

Ipašības. Ciets sērs ir trausls un viegli saberžams pulverī. Tas slikti vada siltumu un nevada elektrību. Sērs ir pazīstams vairākās allotropās modifikācijās. Rombiskā modifikācija jeb α -sērs ir pastāvīgs līdz 96° ; tā īp. sv. ir 2,06, k. p. 113° . Lielus kristallus var iegūt, ja sēru kristalizē no sēroglekļa, CS_2 , šķīduma. Monoklīnā modifikācija jeb β -sērs ir pastāvīgs virs 96° ; tā īp. sv. ir 1,96, k. p. 119° . Lielus kristallus gaŗu adatu veidā var iegūt, ja sakausētam sēram ļauj lēni sacietēt virs 96° . Šķidr sērs k. p. tuvumā ir gaišdzeltens, kustīgs (laistīgs) šķidrums. Ja sakausēta sēra temperatūru paaugstina, tad tas kļūst brūns, stīgrs, un pie 200° to vairs nevar izliet no trauka. Ja temperatūru paceļ vēl augstāk, tad nokrāsa kļūst vēl tumšāka, bet stīgrība pamazinās. Pie 445° sērs verd. Ja šķidru sēru, kas sakarsēts gandrīz līdz viršanas punktam, tievā strūklā izlej aukstā ūdenī, tad dabū t. s. a m o r f o sēru. Tas ir mīksts, brūnā krāsā un elastīgs kā gumija. Tas nešķīst sērogleklī, CS_2 . Pēc dažām stundām amorfa sērs istabas temperatūrā pārvēršas par rombisko sēru.

Sēra molekula sēroglekļa šķīdumā ir S_8 . Arī sēra tvaiks viršanas punkta tuvumā sastāv no S_8 molekulām ar mazu S_6 molekulu piemaisījumu. Pie 800° sēra molekulas ir S_2 , bet pie 2000° tās saskaldās par atsevišķiem atomiem. Ja sēra tvaiku laiž lielā telpā, kur nav skābekļa, un tur atdzesē, tad rodas t. s. s ē r a z i e d i, t. i. sērs smalku putekļu veidā. Sēra ziedi ar dažām īpašībām atšķiras no sasmalcinātā sēra. Tie ir labs dezinfekcijas līdzeklis, laikam tādēļ, ka mazā daudzumā tie satur SO_2 .

Zem liela spiediena sērs jau istabas temperatūrā savienojas ar metalliem Pb, Sn, Sb, Bi, Cu, Cd, Zn, Fe un veido sulfīdus. Karstumā sērs savienojas gandrīz ar visiem metalliem. Ar balto fosforu sērs savienojas ar sprādzienu un veido P_2S_3 vai P_2S_5 .

Sēru oksidē visi spēcīgi oksidētāji. Karsta konc. HNO_3 to pamazām oksidē par H_2SO_4 , tāpat Cl_2 un karaļūdens. Gaisā sērs aizdegas pie 250° un sadeg par SO_2 .

176. §. Sērūdeņradis, H_2S . Ar ūdeņradi sērs savienojas tieši 300° temperatūrā. Reakcija norit ļoti lēni, jo atdalītais siltuma daudzums ir mazs: $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 3 \text{ kcal}$. Parocīgāk ir iegūt H_2S no dzelzs sulfīda, FeS, un H_2SO_4 vai HCl skābes: $\text{FeS} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$.

Īpašības. Istabas temperatūrā H_2S ir gāze bez krāsas, ar riebiņu sapuvušu olu smaku; ļoti indīga. Normālos apstākļos 1 l sver 1,539 g.

K. p.—83°, v. p.—60°. Gaisā deg ar zilganu liesmu un sadeg par H_2O un SO_2 . Ūdenī šķīst pie 15° 3 tilpumi 1 tilpumā ūdens. Šķīdumam ir vāji skāba reakcija. Skābos šķīdumos sērūdeņradis darbojas kā ļoti spēcīgs reducētājs: reducē pat konc. H_2SO_4 skābi par brīvu sēru un H_2O , bet nereducē atšķaidītu H_2SO_4 skābi. Ar sausu svina dioksīdu, PbO_2 , H_2S gāze tūlīt aizdegas. Ūdens šķīdumā, kurā var iekļūt gaiss, H_2S oksidējas par brīvu S. Skābā vidē H_2S reducē visus kationus un aniņonus, kas var reducēties: $Fe(CN)_6^{3-}$ par $Fe(CN)_6^{4-}$, HNO_2 par NO , H_2O_2 par H_2O , $HClO_3$ par HCl , $HBrO_3$ par HBr , HJO_3 par HJ ; Fe^{3+} par Fe^{2+} . Pats H_2S pie tam oksidējas par S un H_2O . Baziskā vidē S^{2-} iņns viegli oksidējas par SO_4^{2-} iņnu.

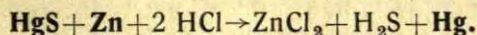
Sulfīdi ir H_2S skābes sālis. Tos viegli var iegūt no sālīm, nogulsnējot katiņnu ar H_2S (S^{2-} iņnu) skābā vai baziskā vidē. Ūdenī šķīst tikai sārnu metāllu un amonija sulfīdi un sārmezmu metāllu hidrosulfīdi. Cr_2S_3 un Al_2S_3 nav iegūstami ūdens šķīdumā, jo tie viegli hidrolizējas; tos iegūst tiešā sintezē, sakausējot sēru ar metāllu.

Sulfīdiņa, S^{2-} , reakcijas.

1* Sausu vai šķīdru analīzi aplej ar puskoncentrētu (1:1) HCl skābi un maisījumu pasilda: atdalās H_2S gāze, ko pazīst pēc smakas; to var vēl sajst, ja 700.000 daļas gaisa atrodas 1 daļa H_2S . Ja papīriti, kas samērcēts svina acetātā, tur stobriņa galā, kur atdalās H_2S , papīritis kļūst melns vai brūns.

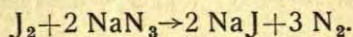
2* Nitroprusidnatrijs, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. $2H_2O$, baziskā vidē dod ar S^{2-} iņnu sarkanvioletu nokrāsu.

3. Skābēs nešķīstošus sulfīdus (HgS , As_2S_5 , Ag_2S) sajauc ar Zn putekļiem un aplej ar atšķ. HCl skābi: attīstās H_2S , ko atrod pēc smakas vai ar svina acetāta papīriti.



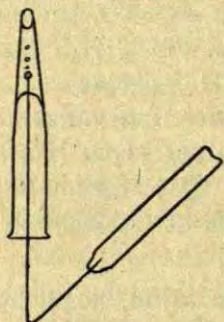
Visi citi savienojumi, kas satur sēru (rodānīdi, sulfīti, tiosulfāti u. c.), kā arī brīvs sērs, bet ne sulfāti, arī dod šādu reakciju.

4* Mikroreakcija. Katalīze. Brīvs jōds neiedarbojas uz azīdiem; bet ja ir klāt S^{2-} iņns, tad notiek reakcija.



Te S^{2-} iņns darbojas kā katalizātors. Reakciju izdara uz pulksteņa stikliņa. Reāģenta (3 g NaN_3 izšķīdina 100 cm^3 0,1 n J_2 šķīduma kalija jō-

dīdā) pilienam pievieno analīzes pilienu; atdalās N_2 burbuļi. Reakcija ļabi izdodas arī ar cietu sulfīdu, ja reaģenta pilienu ievieto smailstobriņā, to apgriež ar smaili uz augšu (18. zīm.) un no apakšas ievada cietu analīzes graudiņu reaģentā: sīkie gāzes pūslīši sakrājas smailes augšgalā. Tveramais daudzums $0,3 \gamma Na_2S$, robežkoncentrācija 1 : 166000.



18. zīm.

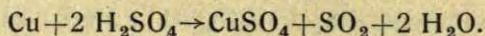
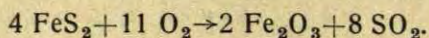
Šādu reakciju dod arī: $rodānīdi$, tiosulfāti, sulfosāļi un vispār visi savienojumi ar $negātīvi$ divvērtīgu sēra atomu.

Sēra savienojumi ar skābekli.

Ar skābekli sērs veido divus oksīdus: sēra dioksīdu jeb sērpaskābes anhidrīdu, SO_2 , un sēra trioksīdu jeb sērskābes anhidrīdu, SO_3 . Šiem oksīdiem atbilst sērpaskābe un sērskābe.

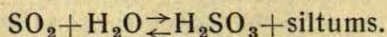
177. §. Sēra dioksīds, SO_2 , rodas, ja sadedzina sēru vai sulfīdus. Tā ir gāze bez krāsas, ar asu, elpu aizraujošu smaku; k. p. -73° , v. p. -10° . Normālos apstākļos 1 l sver 3,93 g. Brīva gāze darbojas antiseptiski; tā ir kaitīga arī lieliem organismiem. Ja gaisā ir 0,05% SO_2 , tad to vairs nevar ieelpot, 0,003% gaisā ilgākā laikā nokauj kokus, zāli, labību.

Rūpniecībā SO_2 iegūst, sadedzinot sēru vai pīritu, FeS_2 . Laboratorijā mazā daudzumā to iegūst, reducējot karstu koncentrētu sērskābi ar Cu skaidiņām.



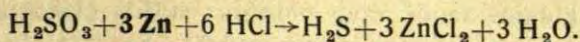
Izlieto SO_2 galvenā kārtā sērskābes ražošanai, audumu balināšanai: mitra SO_2 gāze ir labs balinātājs zīdam, vilnai, spalvām, salmiem. Cellulozas rūpniecībā SO_2 gāzi, izšķīdinātu kaļķu pienā, lieto koksnes sadalīšanai: tanī izšķīst lignīns un citas inkrustācijas vielas, bet nešķīst cellulōza. Laboratorijā lieto SO_2 , izšķīdinātu ūdenī, par reducētāju. Istabas temperatūrā 1 tilpumā ūdens šķīst 35 tilpumi SO_2 gāzes.

178. §. Sērpaskābe, H_2SO_3 , un sulfitiōns, SO_3'' . SO_2 gāzes šķīdumu ūdenī sauc par sērpaskābi. Tā ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā kā vidēja stipruma skābe. Ja šķīdumu vāra, viss izšķīdušais SO_2 atkal izgaist.



Ūdens šķīdumā, ja tam var piekļūt gaiss, sērpaskābe pamazām oksidējas par sērskābi. Dažu metālu iōni (Cu^{++} , Co^{++}) šo procesu kataliski paātrina. Ūdens šķīdums ir spējīgs reducēt gandrīz visus oksidētājus.

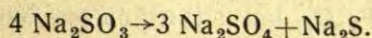
Savukārt citi spēcīgāki reducētāji, piem., $Zn + HCl$, reducē sērpaskābi par H_2S :



Tāpat darbojas konc. $SnCl_2$ šķīdums; tad nogulsņējas SnS .

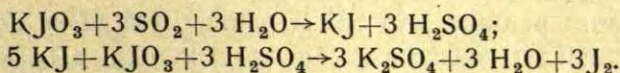
Sērpaskābe veido divas sāļu rindas: pirmējās un otrējās sālis. Pirmējās sālis sauc par bisulfītiem jeb hidrosulfītiem, otrējās par sulfītiem. $NaHSO_3$ ir natrija bisulfīts, Na_2SO_3 natrija sulfīts. Sārmu metālu un ammonija sālis šķīst ūdenī; citas nešķīst ūdenī, bet šķīst stiprās atšķaidītās minerālskābēs. Parasti sērpaskābe un tās sālis satur ne tikai sulfitiņu, SO_3'' , bet arī sulfātiņu, SO_4'' , kas rodas no sulfitiņa oksidēšanās ar gaisa skābekli.

Ja sausus sulfītus karsē tā, ka tiem nevar piekļūt gaiss, tad tie saskaldās par sulfīdu un sulfātu:

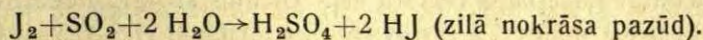


Sulfitiņa, SO_3'' , reakcijas.

1*. **Stipras minerālskābes** no visiem sulfītiem izspiež SO_2 , ko sajūt pēc smakas. Jōdāta stērķeļu papīritis no SO_2 kļūst zils, bet pēc ilgākas iedarbības zilā nokrāsa atkal pazūd, jo atbrīvotais J_2 reducējas par J' iōnu.

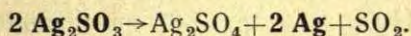


(stērķeles krāsojas zilas).

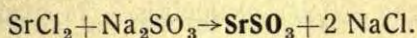


2*. **Nitroprusidnatrijs**, $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, (daži pilieni!) neitrālā šķīdumā dod iesarkanu nokrāsu, kas ar konc. $ZnCl_2$ vai $ZnSO_4$ kļūst intensīvāka. Ja pieliek vēl dažus pilienus $K_4Fe(CN)_6$ šķīduma, tad izkrīt sarkanas nogulsnes. Tiosulfāts šo reakciju nedod.

3. **Sudraba nitrāts** nogulsnē baltu sudraba sulfītu Ag_2SO_3 , kas nešķīst atšķ. etiķskābē. Karstumā nogulsnes pa daļai reducējas par brīvu Ag metālu un kļūst pelēkas, bet daļa sulfīta oksidējas par sulfātu. No šķīduma atdalās SO_2 , ko sajūt pēc smakas.

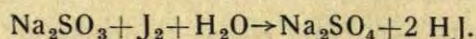


4*. **Stroncija chlorīds** neitrālā šķīdumā nogulsnē baltu kristallisku stronciju sulfītu (atšķirība no tiosulfāta).

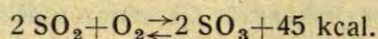


5. Barija chlōrīds neitrālā šķīdumā nogulsnē baltu barija sulfītu, kas grūti šķīst etiķskābē.

6. Jōda šķīdums zaudē savu nokrāsu: sulfīts oksidējas par sulfātu. Ja analīzes šķīdums pirms tam ir bijis neitrāls, tad pēc oksidēšanas tas ir skābs.



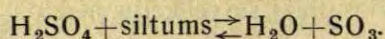
179. §. Sēra trioksids jeb sērskābes anhidrīds, SO₃, rodas no dioksīda, ja to oksidē ar skābekli, katalizātoram (Pt putekļi, Fe₂O₃) klātesot. Reakcija ir eksotherma un apgriezeniska.



Zemās temperatūrās līdzsvars pārbīdās uz labo pusi, bet reakcijas ātrums arī katalizātoram klātesot ir tik mazs, ka to nevar praktiski izmantot. Tādēļ strādā augstākās temperatūrās. Ja par katalizātoru lieto platīna putekļus, tad reakcija norit ap 380° ar gandrīz 100 %-īgu iznākumu; ja par katalizātoru ir Fe₂O₃, tad ir jāstrādā pie 700°, un tad izdodas oksidēt tikai 70% no teorētiskā daudzuma. Vēl augstākās temperatūrās iznākums ir vēl mazāks. SO₃ lieto galvenā kārtā kūpošās, t. s. Nordhauzenas sērskābes un ķīmiski tīras sērskābes ražošanai. Šādu sērskābes ražošanas veidu sauc par kontaktpaņēmienu.

Sēra trioksids istabas temperatūrā ir šķīdīga viela bez krāsas, kas sacietē pie +17° un verd pie +46°. Ja klāt ir mitruma zīmes, tad SO₃ polimerizējas par (SO₃)_x. Šī viela ir baltu pavedienu veidā ar zīda spīdumu un augstāku kušanas punktu. Ap 50° šī polimerizētā viela sublimējas, un gāzveidīgā stāvoklī tās molekulu sastāvs atkal ir SO₃. SO₃ šķīst konc. sērskābē; tad rodas kūpošā Nordhauzenas sērskābe, ko tirdzniecībā sauc arī par „oleumu“ tās eļļainā izskata dēļ. Oleums ar 45% lieka SO₃ ir cieta viela, kas kūst pie +35°. Tā sastāvs atbilst formulai H₂S₂O₇, un to sauc arī par pīrosērskābi.

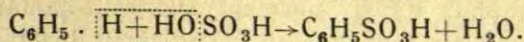
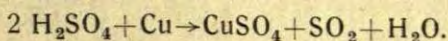
180. §. Sērskābe, H₂SO₄, ir dzidrs, eļļains šķīdums ar īp. sv. 1,84; tā sasilst pie +10° un verd pie +338°, pa daļai termiski disociējoties:



Ar ūdeni tā jauca visās attiecībās un ar lielu siltuma atdalīšanos. Ja ūdeni lej konc. sērskābē, tad no liela karstuma ūdens pa daļai izgaro un izšļakstās kopā ar skābi un var radīt nelaiemes gadījumus. Tādēļ vienmēr skābi lej ūdenī, bet ne otrādi. Ar ūdeni sērskābe rada vairākus hidratus: dihidrātu, H₂SO₄ · 2H₂O, ar k. p. +8° un tetrahidrātu, H₂SO₄ · 4H₂O, ar k. p. -40°.

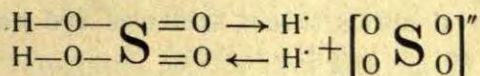
Ķīmiskā ziņā konc. H₂SO₄ izturas citādi nekā atšķaidīta. Konc. skābe karstumā ir diezgan spēcīgs oksidētājs. Tā oksidē metālus, kas cē-

lāki par ūdeņradi, brīvu sēru, oglekli un citus reducētājus, un pati reducējas par $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ar aromātiskiem ogleņdeņražiem tā reaģē tā, it kā tās sastāvā būtu OH grupa.



benzols sērskābe benzolsulfoskābe

Turpreti atšķaidīta sērskābe ir ļoti pastāvīga. Ūdens šķīdumā to nespēj reducēt visspēcīgākie reducētāji. Tas izskaidrojams ar to, ka sērskābes molekula var būt divās dažādās tautomerās formās ar dažādu ķīmiskās enerģijas saturu. Ja koncentrētu skābi atšķaida ar ūdeni, tad atdalās daudz siltuma, t. i. izklist ķīmiskā enerģija un reizē ar to mainās daudzas raksturīgas īpašības. Pieņem ka koncentrētai skābei ir pseidoforma, bet atšķaidītai īstās skābes forma (170).

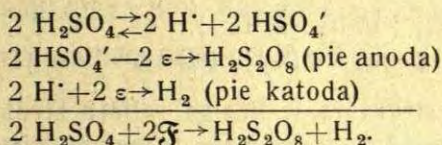


koncentrēta skābe atšķaidīta skābe
(pseudoskābe) (īstā skābe)

Šo uzskatu vēl apstiprina tas apstākļi, ka konc. H_2SO_4 vāji vada elektrību (nav disociēta), bet atšķaidīta vada ļoti labi.

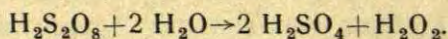
Sērskābe rada divas sāļu rindas. Pirmējās sālis jeb bisulfāti, piem., KHSO_4 , ūdens šķīdumā rāda stipri skābu reakciju; otrējās sālis jeb normālie sulfāti ar katiņiem no stiprām bazēm, piem., K_2SO_4 , rāda neitrālu reakciju, bet ar katiņiem no vājām un vidējām bazēm, skābu reakciju, piem., ZnSO_4 .

Peroksisērskābe, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, un peroksisulfāti. Ja aukstu, stipri koncentrētu sērskābi elektrolizē ar gludiem platīna elektrodiem, lietojot lielu strāvas blīvumu, tad pie anoda divi HSO_4' iōni, zaudējot savus lādiņus, apvienojas par peroksisērskābi, bet pie katoda atdalās ūdeņradis.



Brīva skābe, ko var iegūt ne šādā, bet citādā ceļā, ir cieta viela ar k. p. $\sim 60^\circ$. Tā lēni sadalās, atskaldot skābekli. Ūdens šķīdumā tā hidrolītiski saskaldās par sērskābi un ūdeņraža peroksīdu, kas pierāda, ka perok-

sisērskābe un peroksisulfāti ir H_2O_2 atvasinājumi. Šādā ceļā tagad iegūst H_2O_2 , ko var atdalīt no sērskābes ar destillēšanu.

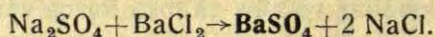


Peroksisulfāti visi šķīst ūdenī. Grūtāk šķīst $K_2S_2O_8$ un $(NH_4)_2S_2O_8$; šos abus iegūst, pieliekot elektrolizējamai sērskābei kalija vai amonija sulfātu; tad peroksisulfāti izkristalizējas jau elektrolīzes procesā.

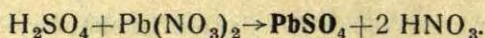
Peroksisērskābe un peroksisulfāti ir ļoti spēcīgi oksidētāji; tie oksidē Mn^{II} par MnO_2 un MnO_4' , Pb^{II} par PbO_2 un Cr^{III} par CrO_4'' .

181. §. Sulfātiņa, SO_4'' , reakcijas.

1*. **Barija chlōrīds**, skābos šķīdumos dod baltas kristalliskas nogulsnes, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.



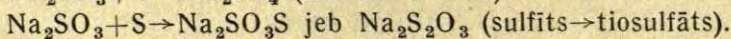
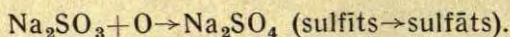
2*. **Svina acetāts vai nitrāts** skābos šķīdumos dod baltas kristalliskas nogulsnes, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.



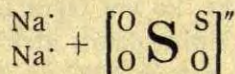
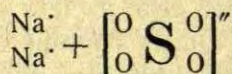
3*. **Heparreakcija** pozitīva (atšķirība no SiF_6'' iōņa).

4. **Mikroķīmiski SO_4'' iōņu noteic $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ veidā.** Vāji skābā analīzes pilienā uz priekšmeta stikliņa ievada $CaCl_2$ pilienu un maisījumu koncentrē uz mikrodegļa, līdz kamēr gar piliena malām sāk parādīties kristalli; tos aplūko mikroskopā: tievas gaŗas adatas, visvairāk gar piliena malām, no stipri skābiem šķīdumiem un platāki kristalli ar nošķeltu vai iešķeltu galu no mazāk skābiem šķīdumiem. Daudz Na un K padara reakciju nejutīgu; trīsvērtīgiem katiōniem un H_3BO_3 klātesot rodas kroplas kristallu formas. Tverjamais daudzums 0,6 γ SO_4'' ; robežkoncentrācija 1 : 1660.

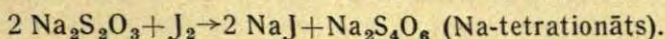
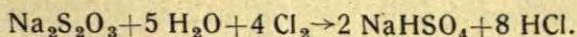
182. §. **Tiosulfātiņš, S_2O_3'' .** Tiosulfātiņš rodas, ja sulfītu vāra ar sasmalcinātu sēru. Tā ir oksidēšanas reakcija, līdzīga tai, ja sulfītu oksidē ar skābekli.



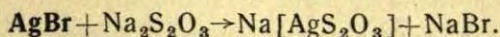
Tādēļ tiosulfātiņa molekulas struktūra ir līdzīga sulfātiņa struktūrai. Tiosulfātu var iedomāties atvasinātu no sulfātiņa, apmainot vienu O atomu pret S atomu.



No struktūras formulas ir redzams, ka tiosulfāta molekulā abi S atomi nav vienādi: viens no tiem ir centrālatoms un pozitīvi sešvērtīgs; otrs aizņem viena skābekļa atoma vietu un ir negatīvi divvērtīgs. Brīva tiosērskābe, kā visas sulfoskābes, nav pastāvīga arī ūdens šķīdumā; tā sadalās par SO_2 , H_2O un S; bet dažas tās sāļi ir pastāvīgas. Parastākā sāls ir natrija tiosulfāts, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Tiosulfāts ir spēcīgs reducētājs. Atkarībā no oksidētāja īpašībām tas oksidējas par sulfātu vai tetratiōnātu.



Tiosulfāts viegli saista brīvu chlōru. tādēļ balināšanas technikā to lieto par *anti-chlōru*, kas pēc balināšanas izņem no audekla šķiedrām pēdējās chlōra atliekas. Otra raksturīga tiosulfāta īpašība ir, ka tas viegli šķīdina visas sudraba sāļi, izņemot tikai Ag_2S , un veido ar tām kompleksus, kas viegli šķīst ūdenī.

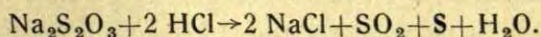


Tādēļ to lieto fotografijā pēc negatīva attīstīšanas par nostiprinātāju (fiksāžu), kas izšķīdina vēl nesadalīto AgBr un padara filmu nejutīgu pret gaismu.

Tiosulfāti diezgan viegli šķīst ūdenī. Mazāk šķīst Pb-, Ba- un Ag-tiosulfāti.

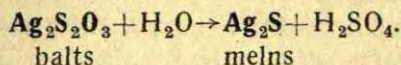
Reakcijas.

1*. **Stipras minerālskābes** tiosulfātus sadala: atdalās SO_2 smaka un šķīdums *s a d u l ķ o j a s* (atšķirība no SO_3''' iōna).

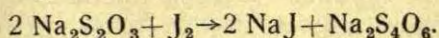


2. **Barija chlōrīds** istabas temperatūrā dod baltas nogulsnes BaS_2O_3 , kas viegli šķīst atšķ. HCl skābē, bet grūti šķīst etiķskābē. Ba-tiosulfāts viegli rada pārsātinātus šķīdumus, tādēļ dažreiz nogulsnes nerodas.

3*. **Sudraba nitrāts** neitrālos šķīdumos dod baltas nogulsnes, kas drīz vien kļūst *d z e l t e n a s*, *b r ū n a s* un beidzot **melns** no sudraba tiosulfāta sadalīšanās. Neitrālais šķīdums kļūst *s k ā b s*.



4*. **Joda šķīdums**, ja to pieliek pa pilienam neitrālai analīzei, zaudē savu nokrāsu: tiosulfāts oksidējas par tetratiōnātu; šķīdums nekļūst skābs (atšķirība no SO_3'' iōna).



Halogeni.

183. §. Par halogeniem (sāļražiem) sauc tos nemetallus, kas elementu periodiskajā sistēmā stāv vienu vietu pirms kādas cēlgāzes. Ir pazīstami tikai 4 halogeni: F, Cl, Br un J. Piektais, kas stāv 85. vietā, pirms Rn, nav vēl atrasts. Arī ūdeņradi, kas stāv pirms He, pēc dažām pazīmēm (rada sāļus hidrīdus ar sārmu un sārmzemju metalliem), pieskaita halogenu apakšgrupai; bet tas atšķiras no halogeniem ar citām īpašībām.

Halogenu elektronu čaulā ir 7 valences elektroni. Uzņemot vēl vienu elektronu, tie kļūst negatīvi vienvērtīgi; noārdot savu valences elektronu čaulu, tie kļūst pozitīvi septiņvērtīgi. Tikai Cl un J spēj atskaldīt visus 7 valences elektronus, Br tikai 5, bet F neviena. Nosaukums „sāļraži“ ir cēlies no šo elementu īpašības radīt sāļus, tieši savienojoties ar metalliem, bez skābekļa starpniecības.

Fluors. F = 19.

Kārtības skaitlis 9. Vērtība —I. K. p. —223°, v. p. —188°.

184. §. Dabā fluors sastopams minerālos fluorītā, CaF_2 , un kriolītā, Na_3AlF_6 . Bez tam fluors atrodams kā piemaisījums daudzos citos minerālos; mazos daudzumos tas ir ļoti izplatīts. Tas atrodas dzīvnieku kaulos (zobos) un dažos augos. Bērzu lapu pelnos fluora ir ap 0,1%.

Iegūšana. Brīvu F var iegūt tikai elektrolītiski, elektrolizējot bezūdens H_2F_2 skābi vai sakausētu KHF_2 sāli platīna, vara vai sudraba traukos ar grafitu anodu.

Īpašības. Brīvā veidā fluors ir dzeltenzaļa gāze. Šķidrns un ciets fluors ir dzeltenā krāsā. Fluors ir visnegatīvākais elements, jo tas izspiež visus citus negatīvos elementus no to savienojumiem. Ūdenim tas atņem ūdeņradi un atbrīvo skābekli.



Ar ūdeņradi fluors savienojas viszemākās temperatūrās. Istabas temperatūrā tas savienojas gandrīz ar visiem metalliem un nemetalliem, izņemot tikai Pb, Cu un cēlmetallus un Cl, N un O. Arī dimantu un stipri izkarstētu mākslīgo grafitu fluors saēd tik lēni, ka tos var uzskatīt par pastāvīgiem. No citiem halogeniem fluors atšķiras ar to, ka fluors nerada sāļus ar skābekļa starpniecību un vispār nerada savienojumus, kur tas būtu ar pozitīvām vērtībām. Arī fluora sāļu — flurorīdu šķīdība ūdenī ir otrāda nekā pārējo halogenīdu šķīdība. Sudraba fluorīds, AgF , viegli šķīst, turpretī AgCl , AgBr un AgJ nešķīst. Tālāk Ca, Sr, Ba, Cu, Cd, Al, Fe, Ni,

Co, Mn, Mg, Li un Na fluorīdi nešķīst ūdenī vai šķīst ļoti maz, turpretī to pašu metālu sāļi ar citiem halogēniem ūdenī šķīst ļoti viegli.

185. §. Fluorūdeņradis, H_2F_2 . To iegūst no kalcija fluorīda, to karsējot ar konc. sērskābi. Istabas temperatūrā H_2F_2 ir gāze vai šķidrums bez krāsas; k. p. -83° , v. p. $+20^\circ$. Ja temperatūra ir 32° , tad molekulas sastāvs ir H_2F_2 , bet jau pie 80° tas ir HF. Ūdenī H_2F_2 šķīst katrā daudzumā; ūdens šķīdumu sauc par fluorūdeņraža skābi. Atšķirībā no citām halogēnuūdeņraža skābēm tā ir vidēji disociēta skābe (39). H_2F_2 skābei piemīt izcilas īpašības, kādas nav nevienam citam savienojumam: tā šķīdina stiklu, porcelānu un visus savienojumus, kas satur SiO_2 . Tādēļ to iegūst vara traukos un uzglabā speciālos kaučuka balonos. Izlieto H_2F_2 un fluorīdus ķīmiskā analizē SiO_2 aizdzīšanai no analizējamās vielas SiF_4 gāzes veidā (221), tālāk, gravēšanai uz stikla un dezinficēšanai. Brīvas skābes vietā var lietot arī tās sāļi, vislabāk bifluorīdus NH_4HF_2 un KHF_2 kopā ar sērskābi.

Fluoriōnam, F', piemīt īpašība daudzās skābēs un sāļi apmainīties ar skābekli: viena negatīvi divvērtīga O vietā stājas 2 F' iōni. Tad rodas kompleksi savienojumi.

H_2SiO_3 silicijskābe,	H_2SiF_6 heksafluorsilicijskābe,
HBO_2 metaborskābe,	BF_4 tetrafluorborskābe,
H_2TiO_3 titānskābe,	H_2TiF_6 heksafluortitānskābe,
H_2SnO_3 alvskābe,	H_2SnF_6 heksafluoralvskābe,
Na_3AlO_3 Na-alumināts,	Na_3AlF_6 Na-heksafluoralumināts (kriolīts).

Vispār F' iōnam pieder lielas kompleksēšanas spējas; tas redzams jau tai apstākli, ka H_2F_2 molekula ir divkārsota un no H_2F_2 skābes atvasinās divas sāļu rindas; fluorīdi un bifluorīdi.

186. §. Reakcijas.

1*. Sausu vai šķidru analīzi samaisa ar konc. sērskābi un karsē: stobriņa sienas virs šķīduma kļūst blāvas. Vēl labāk reakcija izdodas, ja to izdara svina tiģeli, kas pārklāts ar stikla gabaliņu: stikls kļūst blāvs.

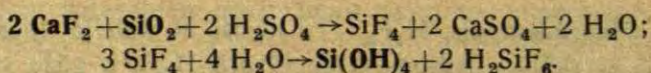
2. Barija chlōrīds dod baltas nogulsnes BaF_2 , kas grūti šķīst etiķskābē, bet samērā viegli šķīst HNO_3 skābē. Ja nogulsnes ilgāku laiku ir stāvējušas, tad tās grūti šķīst arī HNO_3 skābē.

3. $AgNO_3$ nedod nogulsnes.

4*. $CaCl_2$ dod baltas gļotainas nogulsnes, kas nešķīst etiķskābē, bet šķīst atšķaidītā HNO_3 skābē.

5*. SiO_2 + konc. H_2SO_4 . Svina tiģeli sausu pirmanalīzi samaisa ar SiO_2 (sasmalcinātām smiltīm), saslapina ar konc. H_2SO_4 un karsē; at-

dalās gāze SiF_4 , kas saduļķo ūdens pilienu, ja to tur virs reaģējošā maisījuma, tam nepieskaroties.



Pēdējā reakcija norit ūdens pilienā stikla irbuļa galā: heksafluorsilīcijskābe, H_2SiF_6 , izšķīst ūdens pilienā, bet kramskābe, Si(OH)_4 (patiesībā $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), pārklāj pilienu ar baltu plēvi.

6. Mikroreakcija Na_2SiF_6 vai BaSiF_6 veidā. Neitrālizētu analīzes pilienu iztvaicē sausu mazā Pt vai Pb tīgelī, sauso atlikumu apber ar smalku SiO_2 un saslapina ar 2 pilieniem konc. sērskābes. Tīgelī sasilda, līdz sāk parādīties garaiņi un aplāj ar priekšmeta stikliņu, kam apakšā piliens atšķ. HCl ar mazu NaCl kristalliņu, un atstāj 15 sekundes. SiF_4 gāze kondenzējas HCl pilienā un veido mazas sešstūrainas plāksnītes vai rozetes Na_2SiF_6 , ko aplūko mikroskopā. NaCl vietā var ņemt arī BaCl_2 : tad rodas kristalli taisnu stabiņu vai vītola lapu veidā (ja daudz F'), bet tad jā-silda vājāk, lai pilienā neiekļūtu H_2SO_4 garaiņi. Reakcija ne katrreiz izdodas, tādēļ jāatkārto vairāk reizes.

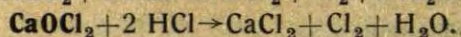
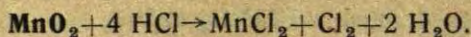
Fluorīdi traucē slāpās analīzes gaitu (110). Tādēļ tos sadala jau pirm-analizē, karsējot to ar konc. sērskābi.

Chlōrs. Cl = 35,46.

Kārtības skaitlis 17. Vērtība —I, +I, +III, +V, +VII. K. p. —102°, v. p. —38°.

187. §. Dabā chlōrs atrodas tikai saistītā veidā galvenā kārtā jū-ņas ūdenī kā NaCl, MgCl_2 , un minerālos, kas izkristalizējušies jūrām iz-žūstot; tādi ir akmenssāls, NaCl, silvīns, KCl, karnalīts, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. c.

Chlōru iegūst galvenā kārtā kā blakus produktu, elektrolizējot KCl un NaCl, kur galvenais produkts ir NaOH un KOH. Laboratorijā mazā dau-dzumā chlōru iegūst no konc. HCl skābes un MnO_2 vai no chlōrkaļķiem un HCl skābes. Abos gadījumos atbrīvojas tikai puse no reaģējošā chlōra.

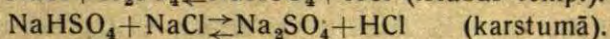
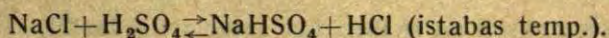


Laboratorijās tagad plaši lieto arī rūpniecībā ražoto chlōru, ko laiž tirgū šķidrā veidā zem spiediena tērauda balonos. Sauss gāzveidīgs un šķidrš chlōrs tēraudu nesaēd. Chlōru izlieto kā ļoti spēcīgu oksidētāju galvenā kārtā balināšanas procesos.

Īpašības. Chlōrs ir dzeltenzaļa gāze ar raksturīgu, elpu aizraujošu smaku. Istabas temperatūrā tas sašķīdriņās zem 6 atm. spiediena par dzeltenzaļu šķīdumu. Šķīst ūdenī pie 20° 3 tilp. vienā tilp. ūdens. Tādu šķīdumu laboratorijā lieto par oksidētāju. Zemā temperatūrā no chlōrūdens kristalizējas hidrāts $\text{Cl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, kas ir gandrīz bez krāsas.

Ķīmiskā ziņā chlōrs pieder pie visenerģiskākiem elementiem, tikai fluors un skābeklis to dažā ziņā pārspēj. Mitrš chlōrs savienojas ar visiem metalliem un nemetalliem, izņemot tantalu, fluoru, skābekli un slāpēkli. Ar ūdeņradi tiešā saules gaismā tas savienojas ar sprādzjenu, ja abu gāzu tilpumu attiecības ir kā 1:1. Visos šos savienojumos, ko rada brīvs chlōrs, iedarbojoties uz kādu citu elementu, chlōrs ir negatīvi vienvērtīgs.

188. §. Chlōrūdeņradis, HCl. To iegūst, karsējot NaCl ar konc. sērskābi. Viens H atoms sērskābē apmainās jau istabas temperatūrā, bet otrs tikai karstumā. Reakcija norit pēc dinamiskā līdzsvara principa: mazāk gaistošā viela (sērskābe) izspiež no savienojuma vairāk gaistošo (HCl), kas aiziet no līdzsvara sfairas.



Reakcija norit no kreisās uz labo pusi, ja HCl ļauj aizplūst.

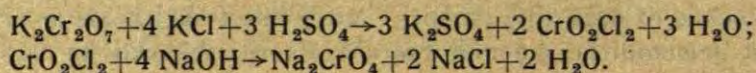
HCl ir gāze bez krāsas ar asu smaku. K. p. —111°, v. p. —85°. Normālos apstākļos 1 l sver 1,639 g. Šķīst ūdenī pie 0° vienā tilpumā ūdens ap 500 tilp. HCl gāzes. Šķīdumu sauc par chlōrūdeņraža jeb sālskābi. Tā ir ļoti stipra skābe. Pilnīgi sausa HCl gāze nav skābe un lakmusa krāsu nemaina. Piesātināts ar HCl gāzi, ūdens pie 15° satur apm. 40%; šķīduma īp. sv. tad ir 1,20. Parastā konc. HCl skābe ir ar īp. sv. 1,18 un satur 36% HCl. Ja HCl skābi pārtvaicē, tad atlikumā paliek skābe, kas pārtvaicējas pie 110° un satur 20% HCl. Ja pārtvaicē stiprāku skābi, tad sākumā aiziet vairāk HCl, bet ja pārtvaicē vājāku skābi, tad sākumā aiziet vairāk ūdens: atlikumā katreiz paliek skābe ar 20% HCl, kas pārtvaicējas ar nemainīgu sastāvu. HCl skābe ir labākais šķīdinātājs visiem metālu oksīdiem (izņemot Ag_2O un Hg_2O) un arī visiem tiem metalliem, kas skābēs šķīst ar H_2 atdalīšanos.

Chlōrūdeņraža skābes sālis **chlōrīdi** pa lielākai daļai viegli šķīst ūdenī. Nešķīst **AgCl**, **Hg₂Cl₂**; grūti šķīst **TlCl**, **PbCl₂** un **Cu₂Cl₂**.

189. §. Chlōriōna, Cl', reakcijas. Chlōriōns parasti pāriet analīzes novārijumā ar sodu. Tikai tad, ja analīzē ir klāt arī Ag' iōns, Cl' iōns var arī nebūt analīzes novārijumā ar sodu.

1*. **Sudraba nitrāts**, dod baltas biežpienveidīgas nogulsnes, kas nešķīst HNO_3 skābē, bet viegli izšķīst ammonjakā. Sal. **Ag** reakcijas (279).

2*. $K_2Cr_2O_7 + \text{konc. } H_2SO_4$ ar sausiem chlōrīdiem rada chrōmil-chlōrīdu, CrO_2Cl_2 , ko ar destillēšanu var atdalīt (v. p. 120°) no pārējām vielām. Garaiņus uztver $NaOH$ šķīdumā, kuŗā pēc tam meklē CrO_4^{2-} iōnu (ne Cl^- iōnu, jo pārdestillējas arī HBr un HJ u. c. gaistošas vielas). Gais-tošs chrōma savienojums rodas tikai tad, ja ir klāt Cl^- iōns. Bromīdi un jōdīdi šādu reakciju nedod.



Ja chlōriōns ir saistīts pie Ag^+ vai Hg^+ , tad reakcija neizdodas.

3. **Svina acetāts** dod baltas nogulsnes $PbCl_2$, kas izšķīst karstā ūdenī.

4. **Merkuronitrāts** dod baltas nogulsnes, kas nešķīst atšķaid. HNO_3 skābē.

Visas šīs reakcijas, izņemot (2*), dod arī Br^- , J^- , SCN^- u. c. IV aniōnu grupas aniōni vai traucē tās.

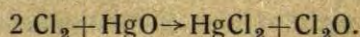
5*. **Mikroreakcija ar $Pt(SO_4)_2$ un K_2SO_4 .** Sk. 205.

190. §. **Chlōra oksīdi un skābes, kas satur arī skābekli.** Ir pazīstami Cl_2O , ClO_2 un Cl_2O_7 ; jaunākā laikā ir vēl atrasts Cl_2O_6 , bet tas vēl maz izpētīts. Visi chlōra oksīdi ir endotermi savienojumi un bagāti ar ķīmisko enerģiju. Tie ir nepastāvīgi: mazliet paaugstinātā temperatūrā tie sadalās ar sprādzienu. Tādēļ tos nevar iegūt tiešā sintezē, oksidējot chlōru ar skābekli; tos iegūst aplinkus ceļā, sadalot tādus savienojumus, kas jau ir bagāti ar ķīmisko enerģiju, vai arī ar t. s. sajūgtām reakcijām. Tā sauc reakciju pāri, kur divas reakcijas norit kopā; viena no tām ir eksotermā, otra endotermā un endotermā dabū tai nepieciešamo ķīmisko enerģiju no eksotermās reakcijas.

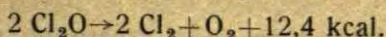
No četrām chlōra skābēm, kuŗu sastāvā ieiet skābeklis, tikai divām ir pazīstami arī šo skābju anhidrīdi; tie ir monoksīds Cl_2O un heptoksīds Cl_2O_7 . Visas šīs skābes iegūst aplinkus ceļā.

Skābes nosaukums;	anhidrīds;	sāls un iōna nosaukums.
$HClO$ chlōrapskābe,	Cl_2O ,	$NaClO$ Na-hipochlōrīts,
$[HClO_2]$ chlōrpaskābe	—	$NaClO_2$ Na-chlōrīts,
(loti nepastāvīga)		
$HClO_3$ chlōrskābe	—	$NaClO_3$ Na-chlōrāts,
$HClO_4$ chlōrpārskābe	Cl_2O_7 ,	$NaClO_4$ Na-perchlōrāts.

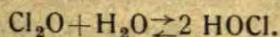
191. §. **Chlōra (I)-oksīds, monoksīds, Cl_2O , un chlōrpaskābe, $HOCl$.** To iegūst sajūgtā reakcijā, iedarbojoties uz sausu dzīvsudraba oksīdu HgO ar gāzveidīgu chlōru. Tad rodas $HgCl_2$ (eksotermā reakcija) un Cl_2O (endotermā reakcija).



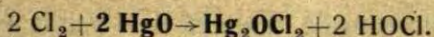
Cl_2O ir dzeltenbrūna gāze, kas pie $+4^\circ$ sašķīdrinās par brūnu šķīdumu. Viegli eksplodē un sadalās par Cl_2 un O_2 .



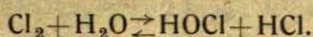
Ūdenī Cl_2O šķīst un rada chlōrapskābi. Reakcija ir apgriezeniska, tādēļ šķīdums ož pēc Cl_2O .



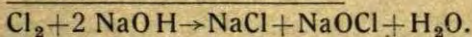
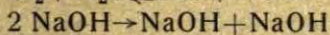
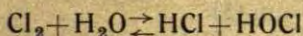
Chlōrapskābi iegūst tāpat kā tās anhidridu, tikai tad HgO suspendē ūdenī, kurā ievada Cl_2 gāzi. Tad nogulsnēs paliek bazisks dzīvsudraba chlōrīds, bet šķīdumā chlōrapskābe.



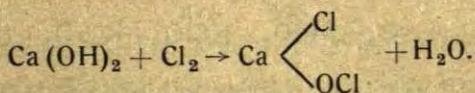
Chlōrapskābe ir pazīstama tikai aukstā atšķaidītā ūdens šķīdumā. Paaugstinātā temperatūrā tā viegli sadalās. Tā ir spēcīgs oksidētājs un balinātājs. Tās sālis, *hipochlōrits*, kam arī piemīt lielas oksidēšanas un balināšanas spējas, lieto papīra un tekstilrūpniecībā. Mazā daudzumā chlōrapskābe atrodas arī Cl_2 -ūdenī.



Reakcija ir apgriezeniska, jo HOCl kā spēcīgs oksidētājs oksidē HCl par Cl_2 . Šī reakcija kļūst vienpusīga, ja labajā pusē rakstītās vielas aiziet no līdzsvara sfairas. To panāk ar abu skābju neitrālizēšanu: tad rodas reizē chlōrīds un hipochlōrīds.



Tira hipochlōrīta vietā parasti lieto šādu chlōrīda un hipochlōrīta maisījumu, jo tā iegūšana ir ļoti vienkārša: piesātina bazi ar Cl_2 gāzi zemā temperatūrā. Rūpniecībā visvairāk lietotā sāls ir chlōrkaļķi, kas satur chlōrīdu un hipochlōrītu vienā molekulā. Tos iegūst, piesātinot veldzētus (dzēstus) kaļķus ar Cl_2 gāzi zem 25° .

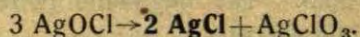


192. §. Hipochlōrītiōna, ClO' , reakcijas. Hipochlōrīti, sakarā ar to iegūšanas veidu, parasti satur arī chlōrīdus. Tādēļ skābā vidē tāds maisījums atdala Cl_2 : $\text{ClO}' + \text{Cl}' + 2 \text{H}' \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Visi hipochlōrīti šķīst ūdenī. Ja analīze ir cieta, tad taisa ūdens izvilkumu. Ja tomēr lieto sodu katiōnu nogulsnešanai, tad jāizvairās no sildīšanas: labi saskalo un filtrē un filtrātā meklē aniōnus. Neitrālā un vāji skābā vidē hipochlōrīti

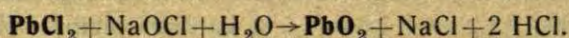
vieglī disproporcionējas par chlōrīdiem un chlōrātiem, ja temperātūra ceļas virs 25°.

1*. **Paskābinot** pirmanalizi, sajūt raksturīgu Cl₂ vai Cl₂O smaku. Lakmusa papīrītis īsā laikā tiek izbalināts.

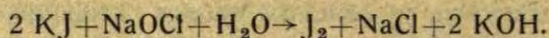
2. **Sudraba nitrāts** dod baltas nogulsnes **AgCl**, kas rodas no hipochlōrītam piemaisītā Cl' iōna. Svaigi pagatavots tīrs hipochlōrīta šķīdums sākumā ar AgNO₃ nogulsnes nerada, bet nogulsnes rodas vēlāk no AgOCl disproporcionēšanas.



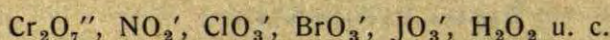
3*. **Svina acetāts** neitrālā šķīdumā dod baltas PbCl₂ nogulsnes, kas karstumā oksidējas par svina dioksīdu un kļūst brūnas; reizē ar to šķīdums kļūst skābs.



4*. Ja ar pilienu hipochlōrīta saslapina cietu KJ graudiņu, tad piliens kļūst brūns no atbrīvotā J₂; ja pieliek vēl stērķeļu šķīdumu, tad rodas zila nokrāsa.

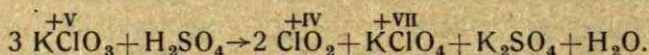


Baziskā vidē šī reakcija ir ļoti raksturīga ClO' iōnam, jo citi oksidētāji, izņemot vienīgi ozōnu, O₃, (136), to nedod. Skābā vidē šī reakcija ir daudz jūtīgāka, bet tad to dod arī citi oksidētāji:

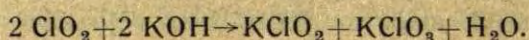


5. **Indigo šķīdums** vāji sārmainā (ar Na₂CO₃ vai NH₄OH) vidē kļūst dzeltens.

193. §. **Chlōrdioksīds, ClO₂**, rodas, ja ar konc. sērskābi sadala kalija chlōrātu jeb *Bertholē* (Bertolē) sāli. Te +V-vērtīgais chlōrs disproporcionējas par +IV-vērtīgu un +VII-vērtīgu.

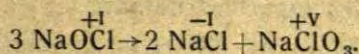


Tīrs chlōrdioksīds vieglī eksplodē, dažreiz bez kāda redzama cēloņa. Ista-bas temperātūrā ClO₂ ir sarkandzeltena gāze; pie +10° tā sabiezē par smagu eļļainu šķīdumu iesarkanā krāsā un pie -78° kristalizējas. Šķīst ūdenī, bet ūdenī šķīdums nav skābs. Bet ja to izšķīdina sārmos, tad +IV-vērtīgais chlōrs disproporcionējas par +III-vērtīgu un +V-vērtīgu: rodas chlōrīti un chlōrāti.

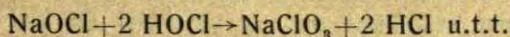
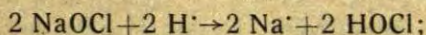


Chlōrāti un chlōrskābe, HClO₃.

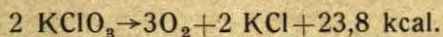
194. §. Chlōrāti rodas no hipochlōrātiem, ja tie disproporcionējas. Divi atomi +I-vērtīga chlōra reducējas par -I-vērtīgiem un oksidē trešo atomu par +V-vērtīgu. Citādi to sauc arī par autoredukciju un autooksidāciju.



Reakciju sekmē paaugstināta temperatūra un H⁺ iōnu koncentrācija (pH). Jo baziskāks ir šķīdums un jo zemāka ir temperatūra, jo lēnāk norit pārvēršanās reakcija. Neitrālā un vāji skābā šķīdumā hipochlōrāti ļoti ātri pārvēršas par chlōrīdiem un chlōrātiem. Tādēļ pieņem, ka autooksidācija notiek HOCl skābes ietekmē, kas hidrolitiski atbrīvojas no hipochlōrita. Ja vide ir neitrāla vai vāji skāba, tad pārvēršanās ir pilnīga pie 60°.



Visi chlōrāti viegli šķīst ūdenī. Vismazāk šķīst KClO₃: 6,6 g/100 cm³ pie 18°. Ja sausus chlōrātus karsē, tie disproporcionējas par chlōrīdiem un perchlōrātiem, pie kam pa daļai atdalās O₂. Katalizatori MnO₂, Co₂O₃ u. c. sekmē skābekļa atdalīšanos jau pie 200°. Clōrāti ir spēcīgi oksidētāji un bagāti ar ķīmisko enerģiju; ja klāt ir kāds reducētājs (ogleklis, putekļi, organiskas vielas, sērs), tad tie sadalās ar sprādzienu.



Atbrīvotās enerģijas daudzums vēl daudzkārt palielinās, ja atbrīvotais skābeklis oksidē kādu citu vielu. Tādēļ KClO₃ mēdz piemaisīt spridzināmām vielām, lai palielinātu to spēku.

Chlōrskābi, HClO₃, iegūst no barija chlōrāta, Ba(ClO₃)₂, to sadalot ar ekvivalentu daudzumu H₂SO₄ skābes.



Nogulsnes nofiltrē un filtrātu koncentrē zem pamazināta spiediena zemā temperatūrā. Var iegūt šķīdumu, kas satur 40% HClO₃. Bezūdens skābi nav izdevies iegūt. Arī 40%-īgs šķīdums pamazām sadalās par HClO₄, ClO₂, O₂ un HCl. Mazāk koncentrēti šķīdumi istabas temperatūrā nesadalās, tie ir bez krāsas un smakas. Sālis — chlōrāti istabas temperatūrā ir ļoti pastāvīgas un sāk atdalīt skābekli tikai virs 200°.

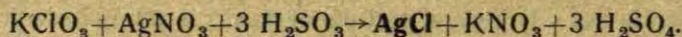
HClO₃ ir stipri disociēta skābe. Tā ir spēcīgs oksidētājs, bet ne tik spēcīgs kā HOCl. Reducētāji to reducē par HCl. Kopā ar HNO₃, HClO₃

spēj oksidēt $MnSO_4$ par MnO_2 (ar to tā atšķiras no $HBrO_3$ un HJO_3). Indīgo šķīdumu $HClO_3$ atkrāso tikai skābā vidē, bet $HOCl$ to atkrāso arī vāji baziskā vidē.

195. §. Chlōrātiōna, ClO_3' , reakcijas.

1. $AgNO_3$ un $BaCl_2$ nogulsnes nerada.

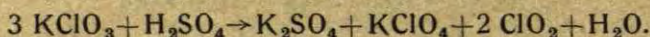
2*. $AgNO_3 + H_2SO_3$. Ar HNO_3 paskābinātam analīzes šķīdumam pieliek $AgNO_3$. Ja rodas nogulsnes, tad ir klāt IV grupes aniōni. Nogulsnes nofiltrē un filtrātam pielej vēl $AgNO_3$, lai pārliecinātos, ka visi IV grupas aniōni ir nogulsnēti. Tādā gadījumā pielej analīzei 1—2 ccm H_2SO_3 šķīduma. Ja klāt ir ClO_3' , tad tūliņ rodas baltas nogulsnes $AgCl$, kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē, bet šķīst ammonjakā. H_2SO_3 reducē ClO_3' par Cl' .



Šo reakciju izdarot, jāņem vērā, ka arī H_2SO_3 dod baltas nogulsnes ar $AgNO_3$, kas nešķīst etiķskābē un var neizšķīst arī ļoti atšķaidītā HNO_3 skābē. Lai pārliecinātos, ļauj nogulsnēm nostāties dibenā, šķīdumu dekantē un nogulsnēm uzlej atšķ. HNO_3 skābi: $AgCl$ nešķīst, bet Ag_2SO_3 izšķīst.

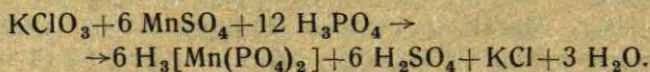
H_2SO_3 vietā par reducētāju var ņemt $Zn + H_2SO_4$; tad ieteicams pēc ClO_3' reducēšanas vēl pieliet $AgNO_3$.

3. **Konc. H_2SO_4 skābe** sadala sausus chlōrātus, pie kam rodas sarkan dzeltena gāze ClO_2 ar raksturīgu smaku, kas dažreiz atdalās ar sprādzieniem.



4. **Mikroreakcija.** Lēzenā porcelāna bļodiņā vai tīģeļa vāciņā analīzes pilienu samaisa ar pilienu konc. sīrupveidīgas fosforskābes un pilienu piesātināta mangāna sulfāta šķīduma un viegli (ne līdz viršanai!) uzsilda uz mikrodegļa. Tūliņ, vai atdziestot, no ClO_3' parādās violeta nokrāsa. Ja nokrāsa ir vāja, to var pastiprināt ar pilienu 1% difenilkarbazīda, $CO \cdot (NH \cdot HNC_6H_5)_2$, šķīduma alkoholā. Tveramais daudzums 0,05 γ ClO_3' , robežkoncentrācija 1:1 000 000.

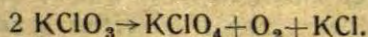
Violetā nokrāsa rodas no Mn^{II} oksidēšanas par Mn^{III} , kas ir ar lielu krāsainību un koncentrētā H_3PO_4 šķīdumā veido samērā pastāvīgu kompleksu aniōnu $[Mn(PO_4)_2]^{III}$.



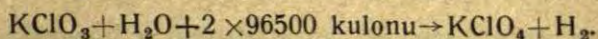
Atšķaidītā šķīdumā kompleksais aniōns sašķeļas un Mn^{III} disproporcionējas par Mn^{II} un MnO_2 .

Līdzīgos apstākļos tāpat reaģē arī persulfāti un perjōdāti.

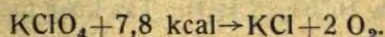
196. §. Perchlōrāti un chlōrpārskābe, HClO_4 . Perchlōrāti rodas, ja chlorātus karsē bez katalizatora līdz temperātūrai, kurā tie kūst. Parasti lieto KClO_3 , kas kūst virs 350° . Šķidrā stāvoklī chlōrāts atdala skābekli, kas pa daļai pievienojas vēl nesadalītam chlōrātam un to oksidē par perchlōrātu, pa daļai atdalās brīvā veidā.



Otrs perchlōrātu iegūšanas veids ir chlōrātu elektrolītiska oksidēšana koncentrētā, mazliet paskābināta šķīdumā zem 25° . Skābeklis in statu nascendi, kas atdalās pie anoda, oksidē chlōrātiōnu par perchlōrātiōnu; pie katoda atdalās ūdeņradis.

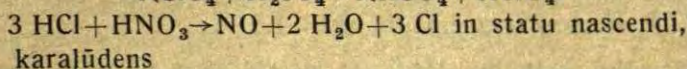
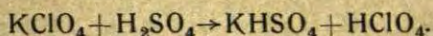


Perchlōrāti ir vēl daudz stabilāki nekā chlōrāti. Chlōrāti ir endotermi savienojumi; tie var eksplodēt no sitiena. Perchlōrāti turpreti ir ekso-termi savienojumi; ūdens šķīdumā tos nereducē H in statu nascendi un citi spēcīgi reducētāji, ko lieto kvalitatīvā analizē. Tikai hiposulfīti, piem., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ un trīsvērtīgā titāna sālis, piem., $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, spēj reducēt perchlōrātiōnu par chlōriōnu. Ja karsē sausu KClO_4 , tad tas atskalda O_2 , bet šī sadalīšanās reakcija ir e n d o t e r m a.

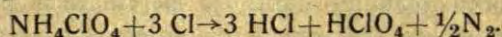


Visi perchlōrāti šķīst ūdenī. No parastajām sālīm, vismazāk šķīst KClO_4 : istabas temperātūrā 1,67%. Šās sāls veidā dažreiz noteic K^+ un ClO_4^- ionus.

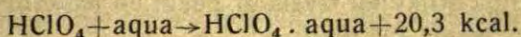
Chlōrpārskābi, HClO_4 , iegūst no perchlōrātiem, iedarbojoties ar konc. H_2SO_4 skābi un maisījumu destillējot zem pamazināta spiediena, vai arī oksidējot ammonija perchlōrātu ar karaļūdeni un maisījumu destillējot.



karaļūdens



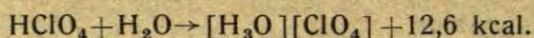
Tīra bezūdens skābe ir eļļains šķidrums bez krāsas, kas sasilst pie -112° . Jau istabas temperātūrā konc. HClO_4 lēni sadalās, bet paaugstinātā temperātūrā tā sadalās ar sprādzienu. Bezūdens skābe ir ļoti spēcīgs oksidētājs. Ja to atšķaida ar ūdeni, tad atdalās daudz siltuma un reizē ar to HClO_4 zaudē savas oksidētāja īpašības un kļūst ārkārtīgi stabila.



Tā kā ķīmiskā enerģija, kas atrodas konc. chlōrpārskābē, izklist, ja to atšķaida ar ūdeni, tad atšķaidīta skābe kļūst tikpat stabila kā perchlōrāti, un

parastie reducētāji to vairs nespēj reducēt. Šajā ziņā chlōrpārskābe ir līdzīga sērskābei (180). Tāda raksturīgo īpašību maiņa, protams, stāv sakarā ar molekulas uzbūves pārveidošanos: pseidoskābe pārvēršas par isto skābi (170). Pseidoskābe ir oksidētājs, istā skābe ne.

Kāda cita raksturīga chlōrpārskābes īpašība parādās, ja vienu gram-molekulu bezūdens skābes samaisa ar vienu grammolekulu ūdens: tad rodas monohidrāts, cieta viela, kas izskatās sāļī līdzīga un kūst pie $+50^{\circ}$. Tīra bezūdens chlōrpārskābe kūst pie -112° . Arī šīnī reakcijā, kad no bezūdens skābes rodas monohidrāts, atdalās stipri daudz siltuma.



Šo monohidrātu uzskata par sāli, kuņas katiōns ir ūdeņraža komplekss ar ūdens molekulu: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}]^+$; to sauc par hidroksonija iōnu. Arī citām skābēm ūdens šķīdumā H^+ iōns ir hidrātizēts ar vienu molekulu ūdens. Ar perchlōrātiōnu tāds hidrātizēts H^+ iōns spēj radīt stabilu sāli.

Ja atšķaidītu chlōrpārskābi destillē, tad sākumā pārtvaicējas tīrs ūdens, un skābes koncentrācija atlikumā pieaug. Pie 203° sāk destillēties ūdens un skābes maisījums ar pastāvīgu sastāvu; tas satur 72,5% chlōrpārskābes un atbilst hidrātam $\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Tas kūst pie -18° .

197. §. Chlōrheptoksīds, chlōra (VII)-oksīds, Cl_2O_7 . Ja bezūdens chlōrpārskābi sajauc ar P_2O_5 , maisījumam istabas temperatūrā liek ilgāku laiku stāvēt un tad destillē zem pazemināta spiediena, tad pārtvaicējas eļļains šķidrums bez krāsas. Tas vārās pie $+83^{\circ}$, un tā sastāvs ir Cl_2O_7 . Tas ir ļoti eksplozīvs. Cl_2O_7 ir chlōrpārskābes anhidrīds, jo ar ūdeni tas veido chlōrpārskābi.

198. §. Perchlōrātiōna, ClO_4' , reakcijas.

1. KCl vai KNO_3 koncentrētos perchlōrāta šķīdumos aukstumā nogulsnē baltu kristallisku KClO_4 , kas izšķīst, ja pasilda. Reakcija nav jūtīga, jo KClO_4 istabas temperatūrā šķīst 1,67%.

2*. Jūtīgāku reakciju dabū, ja perchlōrātu pārvērš par chlōrīdu. Tādā gadījumā iepriekš jānogulsnē visi aniōni, kas reaģē ar sudraba nitrātu. Ar atšķ. HNO_3 neitrālizētu sodas novārijumu reducē ar H_2S gāzi, izdzen H_2S pārākumu un ar AgNO_3 nogulsnē visus IV grupas aniōnus un nogulsnes nofiltrē. Pēc tam ar H_2S nogulsnē arī Ag^+ pārākumu un nofiltrē. Perchlōrātiōns visās minētās operācijās nemainās. Filtrātu iztvaicē sausu un atlikumu izkarsē. Karstumā perchlōrāts atskalda skābekli un pārvēršas par chlōrīdu. Karsējuma atlikumu izvelk ar ūdeni un paskābina ar atšķ. HNO_3 skābi un šķīdumā meklē Cl' iōnu.

3. Daži alkaloidi, piem., strichnīns, rada ar ClO_4' iōnu grūti šķīstošas sālis.

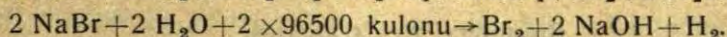
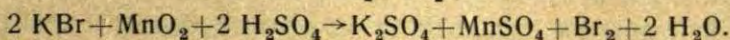
4. Mikroreakcija. Metilenzilās šķīdums ūdenī (0,2%) nogulsnē ClO_4' iōnu zilu, kristallisku adatu veidā. Analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa sasilda uz mikrodegļa, sajauc ar reģenta pilienu, ļauj atdzist un novēro zem mikroskopa: zilas vai violetas adatiņas blakus plankumiem. SO_4'' un $\text{CH}_3\text{COO}'$ netraucē. Tveramais daudzums 3 γ ClO_4' , robežkoncentrācija 1:17 000. Var lietot arī kā makroreakciju.

Broms. Br = 79,92.

Kārtības skaitlis 35. Vērtība $-I$, $+I$ un $+V$. Īp. sv. 3,2; k. p. -7° v. p. $+59^\circ$.

199. §. Dabā broms sastopams tikai saistītā veidā un vienmēr kopā ar chlōru. Jūras ūdenī tas atrodas kā Br' iōns 0,19%. Arī akmeņsāls rak-tuvēs atrodas broma minerāli, kur tas ir savienojumā ar kaliju un mag-nēziju. Visur, kur iegūst kalija sālis, iegūst arī bromīdus.

Iegūst brīvu bromu, izspiežot to no savienojumiem ar brīvu chlōru, vai arī oksidējot bromīdus ar MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vai KMnO_4 un konc. H_2SO_4 skābi; to iegūst arī elektrolītiski.

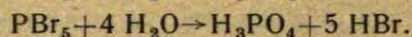
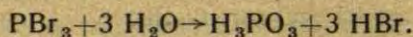


Gadā iegūst ap 6000 tonnu bromu. To izlieto organiskās krāsvielās chlōra vietā, jo broms padziļina krāsas toni. Fotografijā lieto bromsudra-bu filmu un plašu izgatavošanai. Medicīnā bromu preparātus lieto nervu nomierināšanai.

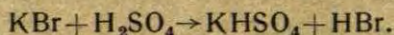
Īpašības. Broms ir brūnsarkans šķidrums, kas izgaro jau istabas tem-perātūrā un smird daudz stiprāk nekā chlōrs; tvaiki stipri iedarbojas uz gļotādu. Šķidr broms saēd ādu un rada dziļas brūces. Ja gaisā ir 0,001% bromu, tad tas jau ir kaitīgs. Gāzes veidā bromu molekula sastāv no 2 ato-miem. Virs 1000° bromu molekulas sāk sašķelties par brīviem atomiem. Istabas temperātūrā 1 litrā ūdens šķīst 35 g bromu; tādu bromūdeni labo-ratorijā lieto par oksidētāju. Ja bromu šķīdumu ūdenī stipri atdzēsē, tad kristalizējas hidrāts $\text{Br}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Vairāk nekā ūdenī broms šķīst chlōro-formā, CHCl_3 , oglekļa tetrachlōrīdā, CCl_4 , un sērogleklī, CS_2 .

Kīmiskā ziņā broms ir stipri līdzīgs chlōram. Arī bromu savienojumi ne tikai pēc formulas, bet arī pēc īpašībām stipri atgādina atbilstošos chlōra savienojumus. Broms ļoti enerģiski savienojas ar nemetallu fosforu un pus-metalliem boru, silīciju, arsēnu un antimonu un visiem parastajiem me-talliem.

200. §. Bromūdeņradis, HBr. Saules gaismas ietekmē broms savienojas ar ūdeņradi, bet bez sprādziena. Savienošanās notiek arī paaugstinātā temperatūrā pie 200°—300°; platīns šo reakciju katalizē. Ērtāk bromūdeņradi var iegūt, ja bromam liek iedarboties uz fosforu un tad ar ūdeni sadala radušos PBr_3 vai PBr_5 .



HBr rodas arī, ja bromīdus sadala ar konc. sērskābi.



Bet konc. sērskābe pa daļai oksidē atbrīvoto HBr, sevišķi tad, ja maisījumu karsē, tādēļ iegūtais HBr ir dzeltenā krāsā. To tīra, laižot pār sarkano fosforu.

Īpašība. HBr ir gāze bez krāsas, ar asu smaku. Mitrā gaisā rada miglu. K. p. —87°, v. p. —68°. Ūdenī šķīst lielā daudzumā. Istabas temperatūrā piesātināts šķīdums satur ap 50% HBr. Šķīdums, kas satur 48% HBr, pārtvaicējas ar nemainīgu sastāvu pie 126°. Ja ūdens šķīdumu stipri atdzesē, var iegūt kristallisku dihidrātu $HBr \cdot 2 H_2O$ ar k. p. —11° un tetrahidrātu $HBr \cdot 4 H_2O$ ar k. p. —56°. Ūdens šķīdums ir stipra skābe; tās ķīmiskā darbība ir līdzīga HCl skābei.

Bromiõna, Br', reakcijas.

1*. Sudraba nitrāts neitrālos un skābos šķīdumos nogulsnē gaisdzeltenu AgBr, kas nešķīst atšķaidītās skābēs, bet šķīst ammonjakā.

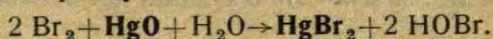
2*. Chlõrūdens neitrālā vai skābā vidē oksidē Br' iõnu par Br_2 . Ja šķīdumam pieliek dažus pilienus CS_2 (vai CCl_4) un labi saskalo, tad atbrīvotais broms sakrājas CS_2 pilienā un nokrāso to brūnā krāsā.

3*. Fluoresceīna papīritis, ja to tur broma garaiņos, nokrāsojas sārtā krāsā; rodas tetrabromfluoresceīns jeb eozīns. Br_2 garaiņus dabū, ja sausu analīzi sajauc ar PbO_2 un etiķskābi un maisījumu pasilda.

4. Mikroreakcija ar $Pt(SO_4)_2$ un K_2SO_4 . Sk. 205.

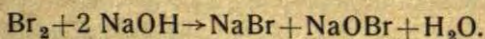
201. §. Bromasavienojumi ar skābekli. Bromas oksīdi nav pastāvīgi, bet ir skābes un sāļi, kuņās broms atrodas savienojumā ar skābekli. Pēc formulas, iegūšanas veida un īpašībām šie savienojumi ir līdzīgi atbilstošiem chlõra savienojumiem.

Bromapskābe, HOBr, un hipobromīti. Brīvu bromapskābi iegūst tāpat kā chlõrapskābi reakcijā starp brīvu bromu un dzīvsudraba oksīdu, kas atrodas ūdens suspensijā.



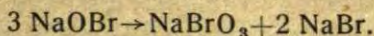
Ļoti atšķaidītu HOBr, dzesējot to ar ledu, zem pamazināta spiediena var destillēt un sakoncentrēt līdz 6%. Ja koncentrācija ir augstāka, vai arī, ja temperatūra ceļas pāri 30°, tā disproporcionējas. Šī skābe ir vēl nepastāvīgāka nekā HOCl. Tā ir spēcīgs oksidētājs un balinātājs, un tādas ir arī tās sāļi — hipobromīti.

Hipobromītus iegūst, ja brīvam bromam liek iedarboties uz stiprām bazēm; kopā ar hipobromītiem rodas arī bromīdi.

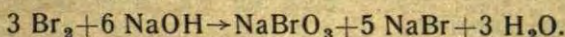


Hipobromīti ir nepastāvīgi un karstumā disproporcionējas.

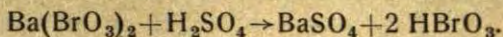
Bromāti un bromskābe, HBrO₃. Bromāti rodas, ja hipobromīti karstumā disproporcionējas, vai arī, ja hipobromītus vāji paskābina.



Reakcija norit tāpat kā pie chlōrātu rašanās no hipochlōriem. Bromātus var iegūt arī tieši, iedarbojoties ar brīvu bromu uz karstu sārmu.



No barija bromāta, to sadalot ar ekvivalentu daudzumu sērskābes, var iegūt bromskābi.



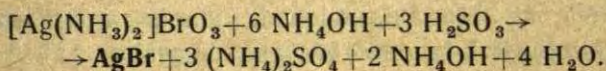
Brīva skābe ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā. Karstumā tā sadalās par skābekli, bromu un ūdeni. Bet to var destillēt zemā temperatūrā zem pamazināta spiediena un sakoncentrēt līdz 50%. Tāds šķīdums istabas temperatūrā ir bez krāsas un bez smakas. Bromskābe un tās sāļi — bromāti ir spēcīgi oksidētāji. Bromāti viegli šķīst ūdenī. Istabas temperatūrā maz šķīst: sudraba bromāts, **AgBrO₃**, 0,2%, tallobromāts, **TlBrO₃**, 0,35%, barija bromāts, **Ba(BrO₃)₂**, 0,7% un svina bromāts, **Pb(BrO₃)₂**, 1,35%.

Brompārskābe un tās sāļi nav pazīstamas.

Bromātiņa, BrO₃', reakcijas.

202. §. 1. **BaCl₂** un **Pb(CH₃COO)₂** atšķaidītos bromāta šķīdumos nedod nogulsnes, bet dažreiz rada nelielas duļķes.

2*. **AgNO₃** dod baltas nogulsnes, **AgBrO₃**, kas nešķīst atšķ. HNO₃ skābē, bet viegli izšķīst amonjakā. Ja šķīdumam pieliek dažus pilienus H₂SO₄, tad izkrit iedzeltenas nogulsnes AgBr, bet tikai tad, ja šķīdināšanai nav lietots amonjaks pārākumā. Reakcijas pamatā ir apstākļi, ka AgBr grūtāk šķīst amonjakā nekā AgBrO₃, un ja amonjaka koncentrācija nav par lielu, tad AgBr nogulsnējas.



3*. MnSO_4 ar bromātiōnu, ja paskābina ar H_2SO_4 , dod sārta nokrāsu; ja šķīdumu vāra, rodas brūnas nogulsnes. Sarkanā nokrāsa pieder trīsvērtīgam mangāniiōnam Mn^{+++} , brūnās nogulsnes ir MnO_2 . Chlōrāti un jōdāti šādu reakciju nedod.

4. NaOH karstumā sadala sudraba bromātu par Ag_2O un NaBrO_3 . Ar šo reakciju atdala bromātu (un arī jōdātu) no AgCl , AgBr un AgJ , ja tie visi ir kopā.

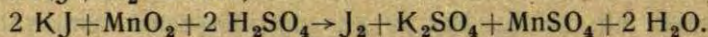
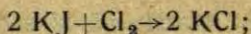
Jōds. $J = 126,93$.

Kārtības skaitlis 53. Vērtība $-I$, $(+I)$, $+V$ un $+VII$.

Īpatn. svars, 4,9; k. p. $+114^\circ$, v. p. $+183$.

203. §. Dabā jōds sastopams kā chlōra un broma pavadonis jūras ūdenī, 2—3 mg litrā; Čīles salpetrī jōds sastopams kā jōdāts līdz 0,1%. Mazos daudzumos jōds atrodas arī augos un dzīvniekos, kur tam, šķiet, ir liela funkcionāla nozīme.

Iegūst jōdu no Čīles salpetra jōdāta, pēdējo reducējot ar natrija bisulfītu. Laboratorijā jōdu iegūst, oksidējot jōdīdu ar chlōru vai citu kādu oksidētāju.



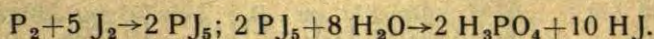
Izlieto jōdu galvenā kārtā medicīnā kā jōda tinktūru un dažādu savienojumu veidā. Laboratorijā brīvu jōdu un jōdkaliju lieto par reaģentiem kvalitatīvā un kvantitatīvā analizē.

Īpašības. Jōds ir cieta kristalliska violetmelna viela ar metallisku spīdumu. Jau istabas temperatūrā tas atdala garaiņus, kas stipri kairina gļotādu. Paaugstinātā temperatūrā jōda tvaika spiediens jau ir tik liels, ka jōds viegli sublimējas, un pie 183° tas sasniedz 1 atm.: tas ir jōda viršanas punkts. Šķīdru jōdu var dabūt tikai zem paaugstināta spiediena. Zem parasta spiediena jōds nekūst, bet sublimējas; šo īpašību izmanto jōda attīrīšanai no piemaisījumiem, kas nesublimējas. Līdz 600° jōda molekula sastāv no 2 atomiem, bet augstākās temperatūrās molekulas sāk saskaldīties par atsevišķiem atomiem, un pie 1500° saskaldīšanās ir pilnīga. Ūdenī jōds šķīst maz, tikai 0,03%, bet ja ūdenī izšķīdina kādu jōdīdu, tad arī jōds šķīst lielākā daudzumā. Pieņem, ka ar jōdiōnu, J' , jōda molekula J_2 veido nepastāvīgu kompleksu J_3' , piem., KJ_3 , kas viegli atkal sairst. Sērogleklī, CS_2 , oglekļa tetrachlōrīdā, CCl_4 , un chlōroformā, CHCl_3 , jōds šķīst lielā daudzumā, un šiem šķīdumiem ir raksturīga sarkanvioleta nokrāsa, ko izmanto kvalitatīvā analizē jōda pierādīšanai.

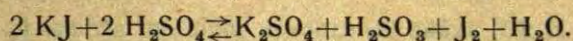
Brīvā veidā jōds ir vājš oksidētājs; baziskā un neitrālā vidē tas oksidē sulfītus un arsēnītus par sulfātiem un arsēnātiem un pats reducējas par jōdiōnu, J'. Skābā vidē, turpreti, jōdiōns, t. i. HJ skābe, ir spēcīgs reducētājs, kas tiecas oksidēties par brīvu jōdu. Ar ļoti spēcīgiem reducētājiem brīvs jōds darbojas kā oksidētājs arī skābā vidē: H₂S tas oksidē par brīvu sēru, ūdeņradi in statu nascendi par HJ un natrija tiosulfātu, Na₂S₂O₃, par natrija tetratiōnātu, Na₂S₄O₆. Šī pēdējā reakcija ir ļoti svarīga kvantitatīvā analizē. Spēcīgi oksidētāji, kā Cl₂-ūdens un karsta konc. HNO₃ skābe, oksidē jōdu par jōdskābi, HJO₃.

Analitiski brīvu jōdu atrod ar stērķeļu reakciju: stērķeļu šķīdums istabas temperatūrā dod adsorpcijas savienojumu raksturīgā zilā krāsā; karstumā nokrāsa pazūd, bet aukstumā atkal parādās. Otra, ļoti raksturīga reakcija ir brīva jōda šķīdums CS₂ pilienā: ja analīzi, kuļā meklē brīvu jōdu, saskalo ar pilienu CS₂, tad jōds sakrājas šai pilienā, un jau nēcīgs jōda daudzums to nokrāso sarkanvioletā krāsā.

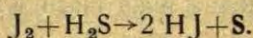
204. §. Jōdūdeņradis, HJ, un jōdīdi. Jōds savienojas tieši ar ūdeņradi platīna putekļu klātbūte, bet šāds iegūšanas veids nav parocīgs. Vistīrāko HJ dabū, ja ar brīvu jōdu iedarbojas uz ūdeni suspendētu sarkano fosforu. Tad rodas starpprodukts — fosfora pentajōdīds, PJ₅, kas ar ūdeni sašķeļas par fosforskābi un HJ.



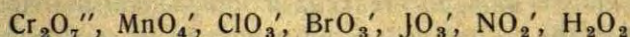
Iegūt HJ no jōdīdiem, izspiežot to ar konc. sērskābi (kā HCl un HBr), nav iespējams, jo konc. sērskābe pa daļai oksidē HJ par brīvu jōdu.



Ūdens šķīdumā HJ var iegūt, ja uz ūdeni suspendētu jōdu iedarbojas ar H₂S un atbrīvoto sēru atdala ar filtrēšanu.



Īpašības. HJ ir gāze bez krāsas, ar asu smaku; gaisā rada miglu. K. p. — 51°, v. p. — 35°. Gāzveidīgs HJ karstumā virs 200° sāk saskaldīties par H₂ un J₂ un dabū violetu nokrāsu. Ūdenī HJ šķīst lielā daudzumā; istabas temperatūrā 1 tilp. ūdens 400 tilp. HJ. Šķīdums ūdenī ir stipra skābe. Skābe, kas satur 57% HJ, vārās pastāvīgā temperatūrā pie 127° un pārtvaicējas ar nemainīgu sastāvu. HJ ūdens šķīdumā ir spēcīgs reducētājs. Spēcīgs oksidētājus:



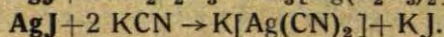
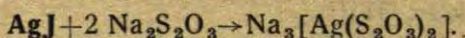
u. c. tas reducē kvantitatīvi.

Jōdūdeņraža skābes sālis — jōdīdi viegli šķīst ūdenī. Nešķīst: AgJ, Cu₂J₂, PdJ₂, TIJ, PbJ₂ un HgJ₂. Daži no tiem šķīst KJ šķīdumā un veido

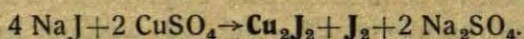
kompleksus, piem. $K_2[PbJ_4]$, $K_2[HgJ_4]$. Kalija merkuritetrajōdīdu $K_2[HgJ_4]$, kopā ar KOH sauc par N e s l e r a reāģentu, ko lieto ammonjaka atrašanās (159).

Jōdiņa, J', reakcijas.

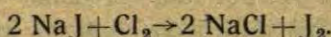
1*. **Sudraba nitrāts** dod dzeltenas nogulsnes AgJ , kas nešķīst amonjakā, grūti šķīst natrija tiosulfāta šķīdumā, bet viegli KCN šķīdumā. Te rodas kompleksi, kur Ag ir aniņa sastāvā.



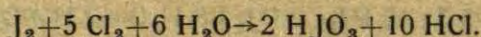
2. **CuSO₄** dod brūnas nogulsnes, kas sastāv no tumša J_2 un balta Cu_2J_2 . J' iņns reducē Cu^{++} par Cu^+ un pats oksidējas par J_2 .



3*. **Chlōrūdēns** oksidē jōdiņu par J_2 . Ja analizē ielaiž pilienu CS_2 (vai CCl_4) un labi saskalo, tad jōds izšķīst sērogleklī ar sarkanvioletu nokrāsu. Ļoti jūtīga reakcija.



Ja chlōrūdēns pieliek daudz un stipri skalo, tad J_2 oksidējas par jōdskābi HJO_3 , un nokrāsa pazūd.



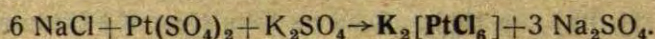
Ši oksidēšanas reakcija neizdodas, ja analizē ir klāt daudz jōdīda un kad chlōrūdēns ir atšķaidīts.

4. **Konc. H₂SO₄ skābe** no sausiem jōdīdiem atdala J_2 un HJ .

5. **Mikroreakcija.** Ar H_2SO_4 paskabinātu analīzes pilienu novieto uz priekšmeta stikliņa; tanī ielaiž dažus stērķeļu graudiņus, cik to pieķeršas a u s a i Pt stiepulei, un piliena malā mazu KNO_3 graudiņu. Mikroskopā var redzēt, ka stērķeļu graudiņi kļūst zili un beidzot gandrīz melni. Tveramais daudzums 0,2 γ J'.

205. §. **Mikroķīmiska Cl', Br' un J' pierādīšana.** Visi trīs halogeniņi veido ar četrvērtīgo platīnu kompleksu aniņu $[PtX_6]^{--}$. Pēdējais ar katiņiem NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ un Tl^+ rada sālis, kas grūti šķīst un kristalizējas labi veidotos oktaedros. Par reāģentiem lieto platīnīnsulfāta, $Pt(SO_4)_2$, šķīdumu (25 mg uz 5 cm³ H₂O) un K_2SO_4 graudiņu.

Ja nav klāt J' iņa, tad reakcija ir ļoti vienkārša. Neitrālu vai vāji skābu analīzes pilienu ved sakarā no vienas puses ar $Pt(SO_4)_2$ pilienu, no otras ar sausu K_2SO_4 graudiņu un novēro mikroskopā. Ja klāt ir Cl' iņns, tad drīz vien rodas dzidri c i t r o n d z e l t e n i oktaedri.



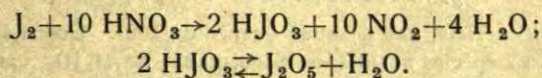
Br' iōns dod līdzīgu reakciju, bet $K_2[PtBr_6]$ oktaedri ir dzeltenbrūni un pēc mazas ievingrināšanās mikroskopā labi atšķirami. Reakcija vēl labi izdodas ar abiem iōniem, ja attiecīgs Cl': Br' ir kā 2:100 vai otrādi. Tverjamie daudzumi 0,7 γ Cl' un 0,3 γ Br'.

J' iōns rada mazus $K_2[PtJ_6]$ oktaedrus grafišķā krāsā, bet daļa oksidējas par J_2 , kas traucē novērošanu. Oksidēšanos var aizkavēt, ja analīzes pilienu iepriekš apgāro ar NH_3 , novietojot priekšmeta stikliņu ar pilienu apakšā dažas sekundes uz konc. NH_4ON pudeles kakla un pēc tam ievadot piliēnā reaģentus. Šādos apstākļos $K_2[PtJ_6]$ vairs nekristalizējas oktaedros, bet raksturīgās plāksnēs; turpretī chlōra un broma savienojumi oktaedra formu nezaudē. Tādā kārtā ar vienu reakciju var pierādīt visus halogeniōnus reizē. Tverjamais daudzums 0,2 γ J'.

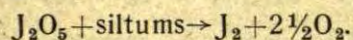
Jōda savienojumi ar skābekli.

206. §. Zemākie oksīdi un tiem atbilstošās skābes nav pastāvīgi. Hipojōdīti, kas rodas, ja jōdu izšķīdina sārmos, karstumā disproporcionējas par jōdīdiem un jōdātiem. Vēl nepastāvīgāka ir jōdapskābe, HOJ; tā jau istabas temperatūrā disproporcionējas par HJ un HJO_3 .

Jōda (V)-oksīds, pentoksīds, J_2O_5 , un jōdskābe, HJO_3 . Labi pazīstams ir tikai viens jōda oksīds — pentoksīds, J_2O_5 . To var iegūt, ja brīvu jōdu oksidē ar karstu konc. (ip. sv. 1,5) HNO_3 skābi. Te vispirms rodas jōdskābe, kas karstumā zaudē ūdeni.



Ar šo reakciju jōds atšķiras no citiem halogeniem. Tā rāda, ka jōdam jau lielā mērā piemīt pozitīva elementa īpašības. Pats oksīds J_2O_5 ir eksoterms savienojums un tādēļ ļoti stabils. Tā sadalīšanās reakcija ir endoterma; pie 300° tas sadalās par brīvu jōdu un skābekli.



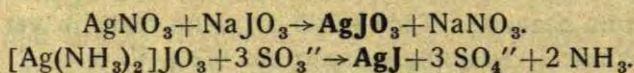
Jōda pentoksīds ir balta kristalliska viela; šķīst ūdenī un rada jōdskābi. Jōdskābe ir stipra skābe, bet vājāka nekā $HClO_3$ un $HBrO_3$, laikam tādēļ, ka koncentrētos šķīdumos tai ir divkārtīga molekula $H_2J_2O_6$. No divkārtīgās molekulas ir atvasināmas divas sāļu rindas: jōdāti, $MeJO_3$, un bijōdāti, $MeHJ_2O_6$ jeb $MeJO_3 \cdot HJO_3$. Jōdāti mazāk šķīst ūdenī nekā atbilstošie chlōrāti un brēmāti: istabas temperatūrā 100 cm³ ūdens šķīst $Pb(JO_3)_2$ 3 mg, $AgJO_3$ 6 mg, $Ba(JO_3)_2$ 22 mg, $TlJO_3$ 58 mg.

207. §. Jōdātiņa, JO_3' , reakcijas.

1. **Barija chlōrīds** dod baltas nogulsnes $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$, kas grūti šķīst atšķaidītā, bet viegli konc. HNO_3 skābē.

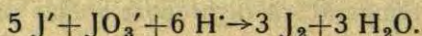
2. **Svina acetāts** dod baltas nogulsnes $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, kas diezgan viegli šķīst HNO_3 skābē.

3§. **Sudraba nitrāts** dod lielas baltas nogulsnes, kas grūti šķīst atšķaidītā HNO_3 skābē, bet viegli šķīst ammonjakā. Ja tādām šķīdumam ammonjakā piepilina H_2SO_3 skābi, kas jōdātu reducē par jōdīdu, tad izkrit dzeltenas AgJ nogulsnes, kas ammonjakā nešķīst.

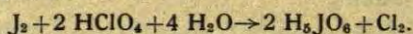


Sudraba jōdātu sadala karsti sārmi: izšķīst alkaliju jōdāts, pāri paliek sudraba oksīds.

4*. **KJ neitrālā šķīdumā** nekādas pārmaiņas nerada. Bet ja šķīdumu viegli paskābina ar etiķskābi, tūliņ rodas J_2 , ko var pierādīt ar CS_2 pilieni vai stērķeļu šķīdumu. Sādu reakciju dod arī citi spēcīgi oksidētāji: $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, NO_2' , H_2O_2 u. c.



208. §. **Jōdpārskābe un perjōdāti.** Jōdpārskābe atšķīras no atbilstošās chlōrpārskābes ar to, ka tās molekula ir H_5JO_6 , kurā vairākus H atomus var apmainīt pret metālu. Brīvu skābi var iegūt, ja jōdu oksidē ar konc. chlōrpārskābi.



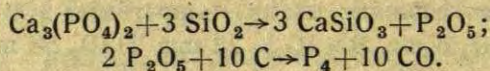
Tā ir cieta kristalliska viela, kas nezaudē ūdeni līdz 100° . Ūdens šķīdumā tā ir vidēji disociēta; darbojas kā spēcīgs oksidētājs. Sālis, piem., $\text{Na}_2\text{H}_5\text{JO}_6$, var iegūt, ja J_2 NaOH šķīdumā karstumā oksidē ar spēcīgu Cl_2 strāvu. Sālis nav pastāvīgs.

Fosfors. P = 31,02.

Kārtības skaitlis 15. Vērtība —III, +III un +V.

209. §. **Dabā** fosfors sastopams minerālos fosforītā, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, un apatītā, $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. $\text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$, dzīvajā dabā šūniņu kodolos, augu sēklās un dzīvnieku kaulos. Nelielā daudzumā fosfora savienojumi ir augsnā; fosfors ir augu barības nepieciešama sastāvdaļa.

Iegūst fosforu no trikalcijfosfāta, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, to sadalot ar smiltīm, SiO_2 , un reducējot ar oglekli elektriskā ceplī.



Abas reakcijas norit kopā vienā laikā. Fosfora garaiņus, kas pārtvaicējas no elektriskā cepla, atdzesē telpā, kur nav skābekļa, un fosforu uzglabā zem ūdens.

Ipašības.

	P. bezkr.	P. viol.	P. meln.
Īp. sv.	1,83	2,20	2,69
K. p.	44°	593°	
V. p.	281°		

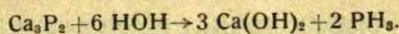
Allotropie veidi. Fosforam ir 3 allotropi veidi, kurus apzīmē pēc to nokrāsas par bezkrāsaino jeb balto (arī dzeltenu), violeto (arī sarkano) un melno fosforu.

Bezkrāsainais jeb baltais rodas, ja sabiezē fosfora garaiņi. No elektriskā cepla iegūtais ir bezkrāsainais fosfors. Svaigi pārkausēts tas ir gandrīz caurspīdīgs, bet drīz vien top blāvs, necaurspīdīgs, un no izskata balts, un tādēļ to arī sauc par balto fosforu. Ar laiku tas no ārpuses pārklājas ar dzeltenu kārtiņu, tādēļ agrāk to sauca par dzeltenu fosforu. Gāzveidīgā stāvoklī fosfora molekulas sastāv no 4 atomiem (P_4), virs 800° tās sāk saskaldīties par P_2 . Bezkrāsainais fosfors nešķīst ūdenī, bet viegli šķīst sērogleklī un dažos organiskos šķīdinātājos; arī šķīdumā molekula ir P_4 . Gaisā bezkrāsainais fosfors aizdegas, ja temperatūra ceļas virs 60°, bet smalkā sadalījumā tas aizdegas jau istabas temperatūrā; tas ir ļoti aktīvs; mitrā gaisā, lēni oksidējoties, tumsā spīd. No šās spīdēšanas tas ir dabūjis savu nosaukumu (grieķiski phosphoros = gaismas nesējs). Lai izsargātu no oksidēšanās, bezkrāsaino fosforu uzglabā zem ūdens. Šī fosfora modifikācija ir ļoti indīga.

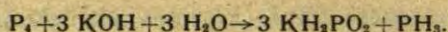
Violetais fosfors lēni rodas no bezkrāsainā gaismas ietekmē, bet pārvēršanās norit ātri, ja bezkrāsaino karsē slēgtā traukā līdz 250°; pārvēršanos katalitiski paātrina niecīgs J_2 daudzums, ko piemaisa fosforam. Daži piemaisījumi piešķir violetajam fosforam iesarkanu vai brūnu nokrāsu, tādēļ to sauc arī par sarkano. Violetais fosfors nešķīst ne sērogleklī, ne arī kādā citā šķīdinātājā un nav indīgs. Gaisā tas ir pastāvīgs, un to var uzglabāt parastajās stikla bundžās. Tas aizdegas tikai pie 440°, un arī ķīmiskā aktivitāte tam ir daudz mazāka nekā bezkrāsainajam. Melno fosforu dabū no bezkrāsainā, ja to zem 4000 atm. spiediena karsē līdz 200°. Tā ķīmiskā aktivitāte ir vēl mazāka. No violetā tas atšķīras galvenā kārtā ar nokrāsu un lielāku īpatnējo svaru.

210. §. Fosfora savienojumi ar ūdeņradi. Ir pazīstami 2 savienojumi ar ūdeņradi: gāzveidīgais fosfīns, PH_3 (kas atbilst amonjakam, NH_3) un šķidrās P_2H_4 (atbilst hidrazīnam, N_2H_4). Svarīgākais no tiem ir fosfīns.

Fosfīns rodas, ja kāds fosfīds hidrolītiski saskaldās:



To var arī iegūt, ja uz bezkrāsaino fosforu karstumā iedarbojas ar konc. KOH sārmu.



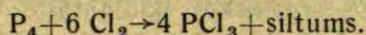
Reizē ar fosfīnu rodas arī kalija hipofosfīts (fosforapskābs kaliji). Fosfīna P atoms ir negātīvi trīsvērtīgs, hipofosfīta molekulā tas ir +1-vērtīgs. Šinī reakcijā P_4 molekula izturas tā, it kā viens P atoms būtu —III-vērtīgs, bet pārējie trīs +I-vērtīgi. Bet ja pieņem, ka molekulā visi 4 atomi ir vienādi, tad te notiek autoredukcija un autooksidācija (disproporcionēšanās).

Fosfīns ir gāze ar nepatīkamu smaku. K. p. —133°, v. p. —87°. Tas nešķīst ūdenī un nereaģē uz sārmiem. Fosfīnam piemīt ļoti vājas bāzes īpašības: zemās temperatūrās ar stiprām skābēm tas veido (tāpat kā NH_3) fosfonijskābi. Bet visas šīs sāļi termiski disociējas jau istabas temperatūrā, izņemot vienīgi fosfonijskābi, PH_4J .

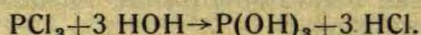
Šķidrās P_2H_4 rodas kā piemaisījums pie fosfīna. Tas gaisā aizdegas. Analitiskā praksē fosfora ūdeņraža savienojumiem nav nozīmes.

Fosfora savienojumi ar chlōru. Tos iegūst tiešā sintezē no elementiem. Atkarībā no ņemto elementu daudzuma un reakcijas apstākļiem dabū dažādus savienojumus.

Fosfora (III)-chlōrīds, PCl_3 . To dabū, sadedzinot balto fosforu chlōra atmosfērā.

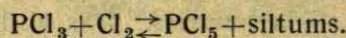


Reakcijā atbrīvotā siltuma pietiek PCl_3 pārdestillēšanai. PCl_3 ir laiģīgs bezkrāsas šķidrums ar k. p. —92° un v. p. +77°; gaisā kūp, ūdenī hidrolitiski saskaldās par fosforpaskābi un HCl skābi.

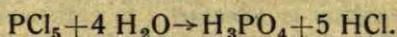


Kaut gan P te ir pozitīvi trīsvērtīgs, savienojums PCl_3 nav sāls: šķidrā stāvoklī tas elektrību nevada, jo starp P un Cl te nav iģnogenās saitītes. Tas uzskatāms par fosforpaskābes chlōrīdu, kurā trīs negātīvi vienvērtīgas —OH grupas ir apmainītas pret trim negātīvi vienvērtīgiem chlōra atomiem.

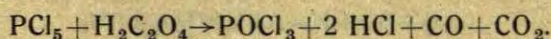
Fosfora (V)-chlōrīds, PCl_5 , rodas no PCl_3 , ja uz to iedarbojas ar brīvu chlōru.



Reakcija ir apģriezeniska: temperatūrai ceļoties, līdzsvars pārvietojas uz kreiso pusi. PCl_5 sadalģšanās sākas virs 185° un pie 300° ir tikai PCl_3 un Cl_2 maisģjums. PCl_5 ir balta kristallģska viela, sublimģjas pie 100°; ūdenģ hidrolģtģskģ saskaldģjas par fosforskābi un HCl skābi.



Fosfora oksģchlōrģds, $POCl_3$. Tas rodas, ja uz PCl_5 iedarbojas ar aplģstu ūdens vai skābeģskābes daudzumu:



Tas ir laistīgs bezkrāsas šķidrums ar k. p. $+1,3^{\circ}$ un v. p. $+107^{\circ}$; stipri lauž gaismas starus, gaisā kūp un pēc izskata ir stipri līdzīgs PCl_3 . Ūdenī POCl_3 hidrolītiski saskaldās par fosforskābi un HCl skābi. POCl_3 uzskatāms par fosforskābes chlōrīdu, kuņā trīs hidroksilgrupas ir apmainītas pret trim chlōra atomiem.

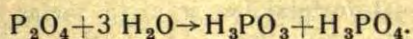
Fosfora chlōrīdus daudz lieto organiskās sintezēs.

211. §. Fosfora oksīdi. Pazīstamākie fosfora oksīdi ir P_2O_3 , P_2O_5 un P_2O_4 .

Fosfora (III)-oksīds, trioksīds, P_2O_3 . Tas rodas kā balta sniegveidīga masa, ja fosfors lēni oksidējas gaisā. K. p. $+22^{\circ}$, v. p. 176° . Gāzveidīgā stāvoklī tā molekula ir P_4O_6 . Tas viegli oksidējas, izstarojot gaismu, par pentoksīdu, P_2O_5 . Reaģējot ar ūdeni, P_2O_3 neveido vis fosforskābi, bet veselu rindu dažādu sadalīšanās produktu. Tas notiek tādēļ, ka reakcijas siltums, kas te rodas, sadala nepastāvīgo fosforpaskābi.

Fosfora (V)-oksīds, pentoksīds, P_2O_5 . To iegūst, ja sadedzina fosforu pietiekamā skābekļa daudzumā. Rodas balta, sniegam līdzīga masa. Pie 250° pentoksīds sublimējas. Gāzveidīgā stāvoklī molekula ir P_4O_{10} . Tas kāri uzsūc ūdeni; tā ūdens atņemšanas spējas ir tik lielas, ka pat konc. sērskābe, ja to sajauc ar fosfora pentoksīdu, atdod tam savu ūdeni un pārvēršas par anhidrīdu. Tādēļ to lieto gāzu žāvēšanai. Ar ūdeni P_2O_5 veido fosforskābes.

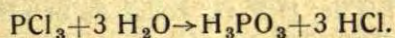
Fosfora (IV)-oksīds, tetroksīds, P_2O_4 , rodas, ja P_2O_3 un P_2O_5 maisījumu zem pamazināta spiediena sublimē pie 290° . Tas ir kristallisks un stabils paaugstinātā temperatūrā. Ar ūdeni savienojoties tas veido fosforskābi un fosforpaskābi.



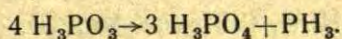
Ir pazīstama arī skābe, kas atbilst šim tetroksīdam, tā ir fosforieskābe, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$; bet to iegūst citādā ceļā, ne no tetroksīda.

212. §. Fosfora skābes. No daudzajām fosfora skābēm analītiska nozīme ir tikai tām, kas ir atvasinātas no $+III$ -vērtīgā un $+V$ -vērtīgā fosfora.

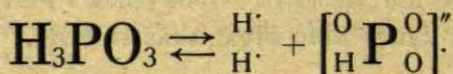
Fosforpaskābe un fosfīti. Fosforpaskābi, H_3PO_3 , iegūst no fosfortrichlōrīda, to sadalot ar ūdeni.



Tā ir cieta kristalliska viela bez krāsas; k. p. 73° . Karstumā tā sadalās par fosforskābi un fosfinu.

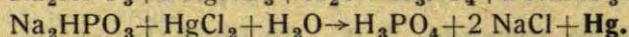
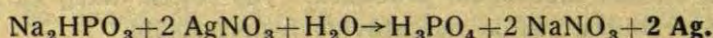


Fosforpaskābe ūdens šķīdumā ir vāji disociēta. No 3 ūdenražā atomiem tikai 2 var apmainīt pret metālu, bet trešo ne. So paradību izskaidro ar fosfītiņa koordinatīvo uzbūvi, proti, ka P atoms te ir ar koordinācijas skaitli 4, un trešais H atoms ir saistīts iekšējā sfairā un tādēļ nevar atšķelties.



Tādēļ ir pazīstamas tikai pirmējās un otrējās sāļi, piem., NaH_2PO_3 un Na_2HPO_4 .

Ūdens šķīdumā fosforpaskābe un tās sāļi fosfīti, ir spēcīgi reducētāji. Sudraba un dzīvsudraba sāļi tie reducē par brīvu metālu. Visi spēcīgi oksidētāji, izņemot tikai HNO_3 skābi, tos oksidē par fosforskābi un fosfātiem.



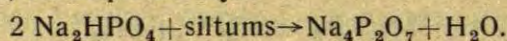
Spēcīgi reducētāji, piem., $\text{Zn} + \text{HCl}$, tos reducē par fosfīnu, PH_3 .

Fosforskābes. No anhidrida P_2O_5 var atvasināt 3 dažādas skābes, kas atšķiras ar dažādu ūdens daudzumu. Tās ir ortofosforskābe, H_3PO_4 , pirofosforskābe, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, un metafosforskābe, HPO_3 . Analitiskā praksē svarīgākā no tām ir ortofosforskābe.

Ortofosforskābi, H_3PO_4 , iegūst, ja fosforu oksidē ar kādu spēcīgu oksidētāju ūdens šķīdumā, ar konc. HNO_3 skābi vai Cl_2 , un šķīdumu iztvaicē. Tā rodas arī tad, ja pentoksīdu, P_2O_5 , izšķīdina ūdenī; tikai tad jāņem vērā, ka sākumā pievienojas tikai viena molekula ūdens un rodas metaskābe, bet otra ūdens molekula pievienojas tikai pēc ilgāka laika.

Brīva bezūdens ortofosforskābe ir cieta viela; k. p. $+38^\circ$. Ūdens šķīdumā tā ir vidēji disociēta. Tā veido 3 sāļu rindas: pirmējos fosfātus, kad apmainās viens H atoms, otrējos, kad apmainās divi, un trešējos, kad apmainās visi trīs H atomi, piem., NaH_2PO_4 ir pirmējais nātrija fosfāts, Na_2HPO_4 otrējais un Na_3PO_4 trešējais. Apzīmējums „skāba sāls“ te neder, jo ūdens šķīdumā pirmējā sāls, NaH_2PO_4 , rāda neitrālu reakciju (ar metiloranžu! sk. 82), bet otrējā, Na_2HPO_4 , rāda vāji bazisku (no hidrolīzes): trešējā sāls, Na_3PO_4 , rāda stipri bazisku reakciju. No citām fosforskābēm ortoskābe atšķiras ar to, ka neitrālos šķīdumos ar sudraba sālim tā dod dzeltenu trešējo sudraba ortofosfātu, Ag_3PO_4 .

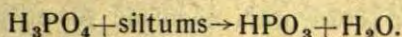
Pirofosforskābe, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, rodas no ortofosforskābes, ja to karsē pāri 160° , bet reizē ar to pa daļai rodas arī metafosforskābe. Tīru piroforskābi var iegūt no tās sālim — pirofosfātiem, bet sāļi var iegūt no otrējiem ortofosfātiem, tos stipri karsējot.



Izkarsēto natrija pirofosfātu izšķīdina ūdenī un ar svina acetātu no tā iegūst svina pirofosfātu, $Pb_2P_2O_7$. Pēdējovar sadalīt ar H_2S un nogulsnēto PbS nofiltrēt. Šķīdumā paliek $H_4P_2O_7$, kas istabas temperatūrā ir stabila. Šķīdumu koncentrējot zem pamazināta spiediena, iegūst cietu kristallisku pirofosforskābi, kas kūst pie 61° .

Kaut gan pirofosforskābē ir 4 H atomi, tomēr pazīstamas ir tikai 2 sāļu rindas: ar diviem apmainītiem H atomiem un ar 4 apmainītiem H atomiem, piem., $Na_2H_2P_2O_7$, un $Na_4P_2O_7$. Atšķīrās pirofosforskābe no ortofosforskābes ar to, ka sudraba sāls, kas ar $AgNO_3$ izkrīt no neitrāliem šķīdumiem, ir baltā krāsā un kā smago metālu pirofosfāti vieglāk šķīst ūdenī nekā atbilstošie ortofosfāti.

Metafosforskābi, HPO_3 , iegūst no ortoskābes, ja to karsē pāri 300° .

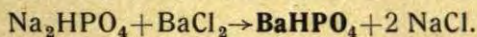


Tā ir stiklaina masa, kas viegli šķīst ūdenī. No citām fosforskābēm tā atšķīrās ar savu spēju sarecināt olbaltumu. Tās molekula ir polimera $(HPO_3)_x$. No metafosforskābes ar karsēšanu ūdeni vairs nevar atdalīt; sarkanā kvēlē tā sublimējas bez šadališanās.

Pirofosforskābe un metafosforskābe ūdens šķīdumā pamazām pārvēršas par ortofosforskābi. Pārvēršanās notiek ātri, ja šīs skābes vai to sālis vāra ar kādu stipru skābi, piem., HNO_3 skābi. Kvalitatīvā un kvantitatīvā analizē parasti meklē un noteic ortofosforskābi, ko vienkārši sauc par fosforskābi.

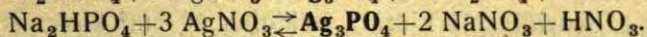
213. §. Fosfātiņa, PO_4''' , reakcijas.

1. $BaCl_2$ neitrālos šķīdumos dod baltu amorfu otrējo fosfātu, kas šķīst etiķskābē.



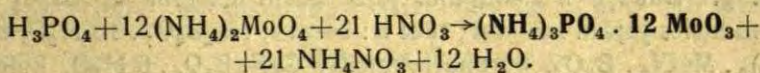
Sārmā šķīdumā rodas trešējā sāls $Ba_3(PO_4)_2$.

2. Sudraba nitrāts neitrālos šķīdumos dod dzeltenu trešējo sāli; PO_4''' iōns nogulsnējas tikai pa daļai, jo šķīdums kļūst skābs.



Nogulsnes šķīst etiķskābē un ammonjakā.

3*. Ammonija molibdāts ar konc. HNO_3 skābi paskābinātā šķīdumā dod lielas dzeltenas ammonija fosformolibdāta nogulsnes, kas izkrīt pamazām. Karsēt līdz viršanai nedrīkst, jo tad molibdāts viens pats dod bālganas nogulsnes, bet uzsildīšana līdz 60° reakciju paātrina.

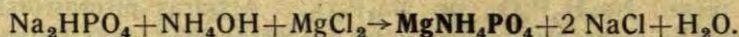


Nogulsnes viegli šķīst amonjakā un sārmos.

Šo reakciju traucē ferri- un ferrocianīdi; tie rada nogulsnes ar molibdātu; jōdīdi un bromīdi un visi reducētāji, jo tie reducē molibdātu.

Līdzīgu reakciju ar molibdātu dod arī arsēnātiņš, AsO_4''' .

4*. Magnēzija chlōrīds + NH_4Cl stipri amonjakālos šķīdumos nogulsnē baltu kristallisku magnēzija amonija fosfātu, kas viegli šķīst etiķskābē.



NH_4Cl te liek klāt tādēļ, lai magnēzija iōns, Mg'' , nenogulsnētos ar NH_4OH , kā to dara arī katiōnu analizē pirms III un IV grupas nogulsnēšanas.

Tādu pašu reakciju dod arī arsēnātiņš, AsO_4''' . Ja klāt ir arsēns, tad PO_4''' iōnu meklē II katiōnu grupas filtrātā, kur arsēnam nevajaga būt; vai arī iepriekš ar sērūdeņradi nogulsnē As no paskābināta analizes aniōnu novārijuma.

5*. Mikroreakcija. Brīvu molibdātu ir daudz grūtāk reducēt nekā fosformolibdēnskābes kompleksā saistīto. Var izvēlēties tādu reducētāju, kas reducē kompleksā saistīto, bet nereducē brīvo; tāds ir organiskā aminobāze — benzidīns, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. No molibdāta reducēšanas rodas molibdēnzilums, no benzidīna oksidēšanas — benzidīna zilums: tā šai oksidēšanas un reducēšanas reakcijā rodas divas zilas vielas, abas ar lielu krāsainību, un to vismazākie daudzumi labi saskatāmi.

Uz b e z p e l n u (lai nebūtu klāt SiO_2 !) filtrpapīra uzliek analizes pilienu, tam virsū skābu molibdāta pilienu un beidzot benzidīna pilienu; tad papīrīti tur virs trauka, kurā ieliets NH_4OH . Reakcija sākas, kad lielākā daļa minerālskābes ir neitrālizējusies: PO_4''' iōna klātbūtē uz papīra parādās zils plankums. Tverjamais daudzums 1 γ PO_4''' , robežkoncentrācija 1 : 33000.

Šo reakciju dod arī arsēnāta un silikāta kompleksā saistītais molibdāts; bet abus tos var padarīt nekaitīgus, ievēdot molibdāta šķīdumā v i n s k ā b i, kas aizkavē arsēnāta un silikāta kompleksu rašanos.

Reagenti: 1) 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 15$ g $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ izšķīdina 100 cm^3 auksta ūdens un pielej 35 cm^3 HNO_3 (ip. sv. 1,2);

2) 0,05 g benzidīnchlōrhidrāta izšķīdina 10 cm^3 konc. etiķskābes un atšķaida ar ūdeni līdz 100 cm^3 ;

3) amonjaks.

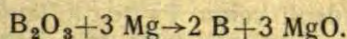
Bors. B = 10,82.

Kārtības skaitlis 5. Vērtība +III. Ip. sv. 2,3; k. p. ap 2500°.

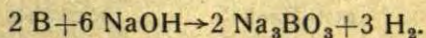
214. §. Dabā B ir sastopams jūras ūdenī 0,2 g/ m^3 un dažos minerālos, kas radušies jūrām izžūstot; tādi ir: boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, boraciņš, $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, boronatrokalcīts, $\text{CaNaB}_5\text{O}_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, kolemanīts,

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Dažu karstu avotu ūdenī (Italijā) satur borskābi, H_3BO_3 . Izlieto bora savienojumus trauku emaljām un glazūrām, kā piekausējumu stiklam, boraku lieto cieta ūdens mikstināšanai un borskābi medicīnā kā vieglu antiseptisku līdzekli. Brīvam B līdz šim vēl izlietojuma nav.

Iegūšana. Trioksidu reducē ar metālisku magnēziju.



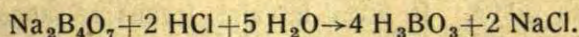
Īpašības. Brīvs elements ir pazīstams tumšā kristalliskā un zaļganī brūnā veidā. Kristalliskais ir gandrīz dimanta cietumā, trausls un vāji vada elektrību. Karstumā B viegli savienojas ar gaisa slāpēkli par bournitridu, BN, baltu vielu, kas ir ļoti pastāvīga; tīrā skābeklī sadeg par trioksīdu, B_2O_3 . Brīvs B ir izturīgs pret atšķaidītām skābēm un bazēm; konc. HNO_3 skābe to oksidē par borskābi, H_3BO_3 ; sakausētos sārmos tas izšķīst, atdalot H_2 , pie kam rodas borāti.



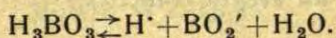
Boru pieskaita pie pusmetalliem, jo tas vada elektrību un ieņem trešo vietu aiz cēlgāzes He; tomēr tā metalla pazīmes mazā atomsvara dēļ ir ļoti vājas. Daudz tuvāk tas stāv nemetalliem, uz ko norāda bora īpašība veidot gāzveidīgus savienojumus ar ūdeņradi un nespēja veidot elementāru katiōnu.

215. §. Bora (III)-oksīds, trioksīds, B_2O_3 . To iegūst, atņemot borskābei ūdeni ar izkarsēšanu. Sakausētā veidā tas ir stiklam līdzīga viela; lēni pievieno ūdeni un pārvēršas par borskābi. Analitiskā praksē izmanto tā īpašību, sakausētā veidā šķīdināt metālu oksīdus, pie kam caurspīdīgā, stiklainā masa jau no niecīgiem dažu metālu piemaisījumiem dabū raksturīgu nokrāšņu.

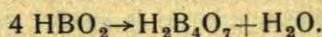
Borskābe, H_3BO_3 , ir sastopama dabā dažu karstu avotu ūdenī Italijā, Toskanā. Laborātorijā to iegūst no boraka, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, to sadalot ar kādu stipru skābi.



Borskābe kristalizējas baltās taukainās plāksnītēs ar perlamutra spīdumu; aukstā ūdenī tā šķīst maz, ap 3%. Ūdens šķīdumam ir vāji skāba reakcija, un šķīdumā tā ir vienbaziska skābe.

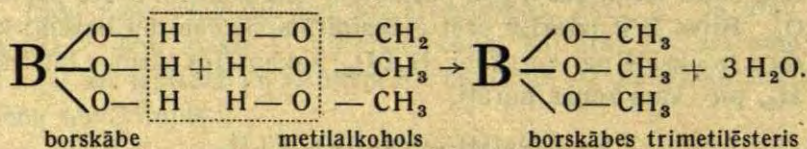


Karstumā virs 100° tā zaudē 1 molekulu ūdens un pārvēršas par metaborskābi, HBO_2 . Vēl augstākā temperatūrā rodas piro- jeb tetraborkābe.



Šās tetraborkābes sāls ir boraks jeb natrija tetraborāts, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Pazīstamas ir arī sāļi ar anīonu $\text{B}_2\text{O}_4''$, kuņas sauc par bīborātiem. Sarkanā kvēlē borskābe zaudē visu ūdeni, paliek pāri anhidrīds B_2O_3 , kas sakūst par stiklainu masu.

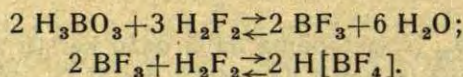
H_3BO_3 viegli ēsterificējas. Tā sauc reakciju, kad brīva skābe un alkohols, atskaldot ūdeni, veido ēsteri, savienojumu, kas pēc formulas atgādina sāli, kam katiōna vietā ir kāds organisks radikāls. Ēsteri nav elektrolīti. Ūdenī tie pamazām pievieno ūdeni un hidrolītiski saskaldās par brīvu skābi un alkoholu, kā saka „pārziepojas“. Ēsterus rada ortoborskābe kā trīsbaziska skābe ar trim alkohola molekulām.



Viegli gaistošiem borskābes trimetil- un trietilēsteriem ir analītiska nozīme: šo estereu visniecīgākie daudzumi spēj nokrāsot tumšo degļa liesmu zaļā krāsā.

Otra borskābes raksturīga īpašība ir, ka tā viegli savienojas ar daudzvērtīgiem alkoholiem un rada vienvērtīgu ēsterskābi, kas ir daudz stiprāka par borskābi. Ja vāji skābam borskābes šķīdumam pielej neitrālu vielu glicerīnu, šķīdums kļūst stipri skābs, un tad borskābi var noteikt (kvantitāti) ar titrēšanu.

Borskābe un borāti ūdens šķīdumā savienojas arī ar fluorūdeņraža skābi, H_2F_2 , un rada kompleksus fluorborātus.



Kompleksā tetrafluorborskābe ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā; tā ir stipri disociēta skābe. Ja ūdeni iztvaicē, izgaist arī abas gāzveidīgās sastāvdaļas BF_3 un H_2F_2 . Šās skābes sāļi — tetrafluorborāti — ir pastāvīgas, piem., $\text{K}[\text{BF}_4]$.

216. §. Borskābes un borātu reakcijas.

1*. Liesmas reakcija. Ja sausu borātu aplej ar maisījumu, kas satur 5 tilp. daļas metilalkohola un 1 tilp. daļu konc. sērskābes, samaisa un pēc dažām minūtēm tumšā vietā aizdedzina, tad viegli gaistošais borskābes trimetilēsteris sadeg ar liesmu, kuŗai ir apkārt zaļš vainags. Šo reakciju

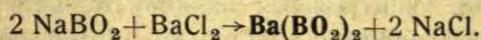
var traucēt Cu un Ba sāļi un fluorīdi, ja tie ir analizē. Tie netraucē, ja lieto aparātu, kāds attēlots 19. zīmējumā. Stobriņā ievieto sausu analīzi, aplej ar alkohola un sērskābes maisījumu, saskalo un uzsilda līdz apm. 60°. Ja pa garāko caurulīti pūš gaisu, tad pa otru īsāko caurulīti izplūst borskābes ēsteris; to ievada tumšā degļa liesmā: tā nokrāsojas zaļa, ja analizē ir klāt kaut niecīgas borskābes zīmes. Lai netiktu rautas līdz sīkas šķīduma pilītes, īsākās caurules galā viegli iebāz mazu vates kušķīti.

Borskābi ar liesmas reakciju parasti meklē no pirmanalīzes. Liesmas reakcijai var ņemt arī daļu no neitrālizēta aniōnu nōvārijumu, to iztvaicēt un reakciju izdarīt ar sauso atlikumu.

2*. Kurkumpapīrs, ja to saslapina ar aniōnu novārijumu, kas paskābināts ar HCl, un izžāvē, kļūst brūns. Ja tagad to saslapina ar atšķ. NaOH, tas kļūst zaļš.

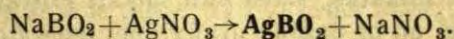
Šo reakciju traucē titānskābe un molibdēnskābe, kas rada brūnu nokrāsu jau skābā šķīdumā; to traucē arī visi spēcīgi oksidētāji.

3. Barija chlōrīds neitrālos šķīdumos, kur gandrīz visa borskābe ir brīvā veidā un nav disociēta, nogulsnes nedod; bet ja analīzei pieliek dažus pilienus amonjaka, tad šķīdumā rodas BO_2' iōni un izkrīt diezgan lielas baltas nogulsnes.

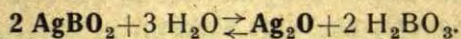


Nogulsnes viegli izšķīst atšķ. skābēs un arī konc. NH_4Cl šķīdumā. Līdzīgas reakcijas ar BO_2' iōnu dod arī Sr'' , Ca'' un Mg'' iōni.

4. Sudraba nitrāts neitrālos šķīdumos dod niecīgas baltas nogulsnes, kas kļūst lielākas, ja pieliek dažus pilienus (ne par daudz!) amonjaka.



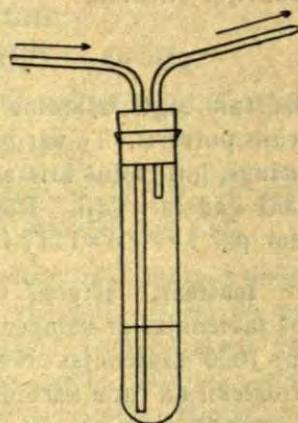
Karstumā nogulsnes kļūst brūnas; tās hidrolītiski saskaldās par sudraba oksīdu un brīvu borskābi.



Silīcijs. Si = 28,06.

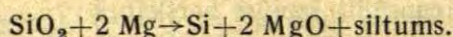
Kārtības skaitlis 14. Vērtība +IV, Īp. sv. 2,3; k. p. 1450°.

217. §. Dabā silīcijs atrodams silikātu minerālos un iežos, sevišķi gneisā un granītā. Iežiem un minerāliem sairstot, ir radušās smiltis, SiO_2 . Kristalīks SiO_2 ir kvarcs un kalnu kristāls. Zemes garozā Si ir ap 25% pēc svara.



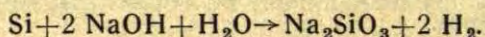
19. zīm.

Iegūšana. Elementāru Si iegūst, reducējot SiO_2 ar Mg metālu; šī reakcija ir tik lielā mērā eksoterma, ka reducētais Si izgaro un ārpus tiģeļa atkal sadeg. Lai tas nenotiktu, piemaisa lieku MgO, kas uzņem daļu no reakcijas siltuma.



Pēc tam MgO izšķīdina HCl skābē, pāri paliek brīvs Si amorfā veidā kā brūns pulveris. To var pārkristalizēt, izšķīdinot izkausētā cinkā; tad iegūst melnus, ļoti cietus kristallus ar metāllisku spīdumu, kas vada arī elektrību, kaut gan ļoti vāji. Rūpniecībā silīciju iegūst sakausējumā ar dzelzi, ko saur par ferro silīciju. To lieto dažu tērauda šķirņu ražošanai.

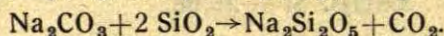
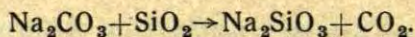
Ipašības. Istabas temperatūrā Si ir ļoti pastāvīgs. Pie $400\text{--}500^\circ$ tas savienojas ar halogēniem, virs 600° sadeg skābekļa atmosfērā par SiO_2 , virs 1000° savienojas arī ar slāpēkli un rada nitrīdu, bet virs 2000° savienojas ar oglekli un rada karbīdu SiC, ko sauc par k a r b o r u n d u. Karborunds ir gandrīz dimanta cietumā, to lieto par slīpējamo materiālu. Si savienojas arī ar metāliem, tad rodas silicīdi, piem., magnēzija un kalcija silicīdi, Mg_2Si un Ca_2Si . Ja šos silicīdus sadala ar atšķ. HCl skābi, rodas silīcijūdeņraži — s i l ā n i, kas gaisā aizdegas. Si nešķīst skābēs, izņemot H_2F_2 , ļot viegli tas izšķīst HNO_3 un H_2F_2 skābju maisījumā; šķīdinātāja te ir H_2F_2 skābe, jo silīcijam piemīt ļoti liela tieksme veidot kompleksu savienojumu ar F' ioniem. Samērā viegli šķīst Si alkaliju sārmos, izspiežot ūdeņradi.



218. §. Silīcija dioksīds, SiO_2 , ir plaši sastopams dabā dažādos veidos. Kristalliskā veidā tas ir k a l n u k r i s t a l l ā un kvarcā, nekristalliskā veidā k r a m ā, o p ā l ā, c h a l c e d o n ā, a g ā t ā u. c.

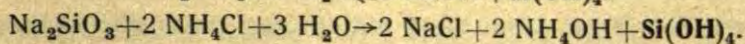
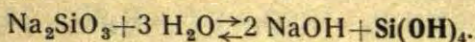
SiO_2 ir skābs oksīds. Tas redzams no tam, ka ar baziskiem oksīdiem tas spēj veidot sālis silikātus. Dabā šādi silikāti kristalliskā veidā ir sastopami lielā daudzumā un ar dažādu uzbūvi, bet laboratorijā tos iegūst neizdodas.

Ūdensstikls. Ja sakausē SiO_2 ar Na_2CO_3 vai K_2CO_3 , tad negaistošais SiO_2 izspiež gaistošo CO_2 un veido silikātu.

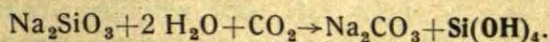


Sakausējums ir caurspīdīgs un izskatās līdzīgs stiklam. To var izšķīdināt ūdenī un tādēļ sauc par ūdensstiklu, t. i. ūdenī šķīstošu stiklu. Patiesībā tas nav stikls un tā sastāvs neatbilst kādai noteiktai formulai.

Ūdenī alkaliju silikāti ir stipri hidrolizēti; to baziskās īpašības ir gan drīz tikpat stipras kā brīviem sārmim. Tie sadala ammonija sāļi, pie kam nogulsnējas silicijskābe (kramskābe).



Tādēļ alkaliju silikātus ūdenī sadala visvājākās skābes, arī CO_2 gāze.



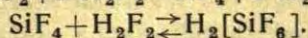
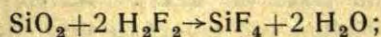
Ūdens šķīdumā stiprākā H_2CO_3 skābe izspiež silicijskābi H_4SiO_4 , turpreti sakausējumā (kur ūdens nav) negaistošais SiO_2 izspiež gaistošo CO_2 .

219. §. Silicijskābe. Gels, kas rodas, kad ūdenī izšķīdinātu silikātu sadala ar kādu skābi, satur daudz ūdens, kā jau visi geli. Gaisā un paaugstinātā temperatūrā gels pamazām zaudē ūdeni; karsējot tam var atņemt visu ūdeni un to pārvērst par SiO_2 . Tomēr nekad neizdodas iegūt vielu ar pastāvīgu sastāvu, kas atbilstu formulām H_2SiO_3 , H_4SiO_4 vai citai kādai silicijskābei. Ķīmiskos nolīdzinājumos šīs formulas tomēr raksta aiz tā iemesla, ka dabā pastāv sāļi, kas no tām ir atvasinātas. Pareizāk gan būtu rakstīt visur tur, kur silicijskābes gels rodas no šķīduma, formulu $(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$, bet tāda rakstība ir neparocīga.

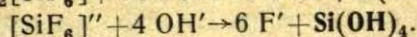
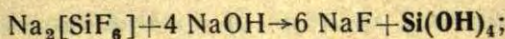
Silicijskābes gels šķīst sārmos un šķīst arī skābēs; tomēr tas nav amfoters. Šķīdums sārmos ir stipri hidrolizēts silikāts, kas mazā daudzumā satur arī SiO_3'' vai $\text{Si}_2\text{O}_5''$ ionus. Bet ja to izšķīdina skābē, piem., konc. HCl skābē, tad tas pāriet kolloīdā stāvoklī. Ja no nogulsnēta gela atdala elektrolītus ar dialīzi (88), tad gels izšķīst arī ūdenī; rodas kolloīds silicijskābes šķīdums ūdenī. Ja šķīdumam pieliek kādu elektrolītu, gels atkal izkrīt.

Ja nogulsnētu gelu vairāk reiz iztvaicē sausu ar konc. HCl skābi, tad tas skābēs vairs nešķīst; bet sārmos tas vēl šķīst.

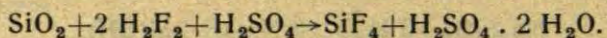
Heksafluorsilicijskābe, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. SiO_2 šķīst H_2F_2 skābē. Vispirms rodas silicija tetrafluorīds, kas tad ar H_2F_2 skābes pārākumu rada kompleksu $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ skābi.



Heksafluorsilicijskābe (arī silicijfluorūdeņraža skābe) ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā. Tā ir stipri disociēta skābe. Ja ūdeni iztvaicē, tad kompleksā skābe sadalās par gāzveidīgo SiF_4 un gāzveidīgo H_2F_2 . Bet šās skābes sāļi, fluorsilikāti, labi kristalizējas un ir pastāvīgas. Baziskā vidē SiF_6'' ions sašķeļas par silicijskābi un fluoriону.



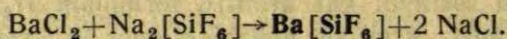
Silīcija tetrafluorīds, SiF_4 . Ja uz SiO_2 iedarbojas ar H_2F_2 vai arī ar kādu fluorīdu konc. sērskābei klātesot (kas atņem ūdeni), tad nerodas vis $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, bet silīcija tetrafluorīds, kas kā gāze atdalās no maisījuma.



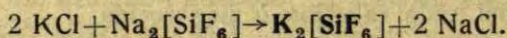
Silīcija tetrafluorīds ar ūdeni viegli hidrolizējas; rodas silīcijskābes gels un heksafluorsilīcijskābe. Šo reakciju lieto SiO_2 un arī F' iõnu pierādīšanai (186).

220. §. Fluorsilikātiņa, SiF_6 , reakcijas. Fluorsilikātiõnu meklē tieši no analīzes, jo sodas novārijumā tas saskaldās. Ja analīzē ir klāt SiF_6'' iõns, tad aniõnu novārijumā atrod fluoriõnu un silīcijskābi. Ja pirmanalīze nav šķīdīga, tad to izšķīdina atšķ. HCl skābē vai taisa ar to izvilkumu, nofiltrējot neizšķīdušo daļu.

1. Barija chlõrīds dod baltas kristalliskas nogulsnes, kas nešķīst atšķ. HCl un HNO_3 skābē.

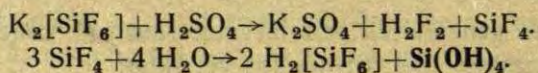


2*. Kalīja sālis dod caurspīdīgas nogulsnes bez krāsas, kas grūti saskatāmas (atšķīribā no SO_4'' iõna).



Ammonija sālis šo reakciju netraucē.

3*. Konc. sērskābe no sausiem fluorsilikātiem karstumā atdala gāzveidīgu SiF_4 . Reakciju izdara svina vai platīna tīģeli, jo porcelāna vai stikla traukā arī F' iõns dotu tādu pašu reakciju. Ja tīģeli pārklāj ar celuloīda (filma) gabalu, kam apakšpusē karājas ūdens piliens, tad piliens saduļķojas.

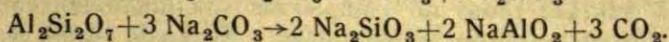
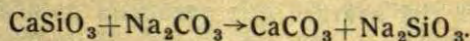


Heksafluorsilīcijskābe, kas arī rodas no SiF_4 hidrolīzes, izšķīst ūdens pilienā, bet silīcijskābes gels to saduļķo.

4. Mikroreakcija ar NaCl vai BaCl_2 . Ar HCl paskābinātu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa ved sakarā ar mazu NaCl vai BaCl_2 (ja nav klāt SO_4'') kristalliņu un novēro mikroskopā. $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ kristalizējas grūti saskatāmu (jālieto maza diafragma!) sešstūrīgu plākšņu vai rozetu veidā. $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ kristalizējas vītola lapu vai taisnu stabiņu veidā.

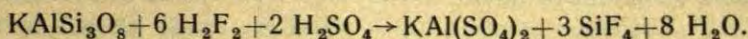
221. §. Silīkātu uzslēgšana. Par uzslēgšanu sauc nešķīstoša savienojuma sadalīšanu tādās sastāvdaļās, kuŗas ir iespējams izšķīdināt. Ir divi silīkātu uzslēgšanas paņēmieni: 1) silīkātus sakausē ar Na_2CO_3 (laboratorijā lieto maisījumu NaKCO_3 , sk. 75); 2) silīkātus karsē ar H_2F_2 + konc. H_2SO_4 skābe

Ja silikātus sakausē ar Na_2CO_3 , tad rodas Na_2SiO_3 , bet silikāta katiōns pārvēršas par karbonātu vai oksīdu; amfoteris Al-oksīds rada aluminātu.



Sakausējumu vispirms šķīdina karstā ūdenī, kam pielikts NaOH. Tas ieteicams tādēļ, lai pārliecinātos, vai sakausējums ir labi izdevies. To daļu, kas nešķīst ūdenī, izšķīdina atšķ. HCl skābē: ja viss izšķīst, tad sakausējums ir izdevies. Parasti jau sakausējumu tūlīt šķīdina HCl skābē, iztvaicē sausu, aplej ar konc. HCl un atkal iztvaicē sausu. Šo operāciju atkārto 3 reiz, lai SiO_2 pārvērstu nešķīstošā veidā. Pēc tam atlikumu apstrādā ar atšķ. HCl skābi un atdala SiO_2 ar filtrēšanu.

Otrs uzslēgšanas veids ar H_2F_2 un konc. H_2SO_4 skābi ir parocīgāks, bet te ir nepieciešams platīna tīģelis vai bļodiņa. Kvalitatīvā analizē gan var iztikt arī ar svina bļodiņu.



Te silīcijs aiziet SiF_4 veidā. Lai uzslēgšana būtu pilnīga, to izdara divreiz, katrreiz iztvaicējot analīzi ar H_2F_2 un H_2SO_4 sausu. Beigās atlikumu izšķīdina atšķ. HCl skābē. Ja nešķīstošā silikātā jāmeklē Na vai K, tad var lietot tikai šo pēdējo uzslēgšanas veidu.

222. §. Silikātu un silīcijskābes reakcijas.

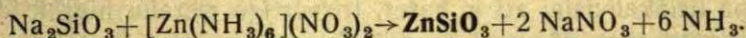
1*. CaF_2 + konc. H_2SO_4 skābe. To pirmanalīzes daļu, kas neizšķīst arī konc. HCl skābē, izžāvē un sajauc ar CaF_2 , ievieto svina vai platīna tīģeli, saslapina ar konc. H_2SO_4 skābi un viegli silda. Atdalās SiF_4 gāze. Ja tīģeli pārklāj ar celluloida (filma) gabaliņu, kam apakšā karājas ūdens piliens, tad SiF_4 šo pilienu saduļķo (186).

2. Pērles reakcija. Rupji sasmalcināta analīze fosfāta pērlē neizšķīst, graudiņu kontūras paliek redzamas. Daži silikāti tomēr izšķīst.

3. Silikāti mazā daudzumā izšķīst arī sodas novārijumā. Kad novārijumu neitrālizē, izkrit silīcijskābes gels.

4. NH_4Cl neneitrālizētā novārijumā nogulsnē silīcijskābes gelu (202).

5. Cinka heksamminsāls ar neneitrālizētu novārijumu dod baltu cinka silikātu. Heksamminsāli dabū, ja $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ vai ZnCl_2 šķīdumam pielej NH_4OH , līdz kamēr sākumā izkritušās nogulsnes atkal izšķīst.



6*. Ammonija molibdāts + Na-stannīts. Neneitrālizētam aniōnu novārijumam pielej dažus cm^3 10%-īga molibdāta un tad pa pilienam atšķ.

HCl skābi līdz vāji skābai reakcijai; tad maisījumam pielej dažus cm³ tikko pagatavota Na-stannīta (265). Ja klāt ir silikāts, tad dzidrais šķīdums kļūst zils, bet zilā nokrāsa drīz pazūd un parādās nenoteicama nokrāsa. Zilā nokrāsa rodas no kompleksās silīcijmolibdēnskābes reducēšanās, kas dod zilu piecvērtīgu molibdēnu. Ārkārtīgi jūtīga reakcija.

7. Mikroreakcija. Ja nav klāt PO_4''' un AsO_4''' , tad šķīdumā esošai silīcijskābei derīga tā pati reakcija, kas PO_4''' iōnam (212); bet tad molibdāta šķīdumu gatavo bez vīnskābes.

Uz bezpelnu filtrpapīra uzliek analīzes pilienu, tam virsū skābu molibdāta pilienu, papīrīti uz sietiņa mazliet pasilda, lai rastos silīcijmolibdēnskābes komplekss; tad uzliek vēl benzidīna pilienu un papīrīti tur virs trauka ar amonjaku. Skābei neitrālizējoties rodas zils plankums, kas norāda uz SiO_2 . Tveramais daudzums $1 \gamma \text{SiO}_2$, robežkoncentrācija 1 : 50000.

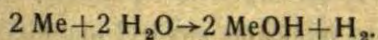
Cietus, skābēs nešķīstošus silikātus sakausē ar sodu Pt stiepules cilpiņā, saberž un izvelk ar ūdeni.

II. Metalli.

223. §. Vispārīgās īpašības. Metalliem ir dažas kopīgas raksturīgas īpašības. Metalli ir necaurspīdīgi, vairāk vai mazāk sīksti, kaļami, stiepjami un velmējami. Metalli vada elektrību un labi vada siltumu. Svaigā griezumā metalliem ir īpatnējs metallisks spīdums. Daudziem metalliem istabas temperatūrā ir metalliska skaņa; citiem, kam ir zems kušanas punkts, metalliska skaņa ir zemās temperatūrās. Visi metalli istabas temperatūrā ir cietas vielas, vienīgi dzīvsudrabs, Hg, ir šķidr. Starp metalliem ir atrodami arī vissmagākie elementi Os, Ir un Pt. Tomēr ir arī metalli, kušu īpatnējais svars ir mazāks par 1 un tie peld ūdenim pa virsu. Metalli kā tādi nešķīst nevienā šķīdinātājā, ja tas ir salikta viela, bet tie var šķīst otrā metallā, ja tas ir šķīdrā stāvoklī. Gāzveidīgā stāvoklī metālu molekulas sastāv no viena atoma. Savienojumos metalli ieiet tikai ar pozitīvām vērtībām. Tiekme atskaldīt valencēs elektronus un uzlādēties pozitīvi ir jo lielāka, jo tuvāk metāls stāv aiz cēlgāzes un jo lielāks ir tā atomsvars. Pozitīvais raksturs vislielākā mērā piemīt sārnu metalliem un starp tiem vispozitīvākais ir cezijs, Cs. Šo metālu hidroksīdi ir arī visstiprākās bāzes. Metālu oksīdu un hidroksīdu baziskais raksturs pavājinās un skābais pieaug, ja pamazinās atomsvars un paaugstinās oksidācijas pakāpē. Vienvērtīgo metālu oksīdi un hidroksīdi ir bāzes, divvērtīgo pa lielākai daļai arī ir bāzes, trīsvērtīgo metālu hidroksīdi ir amfoteri, četrvērtīgiem pārsvarā ir skābais raksturs, bet piecvērtīgie jau ir noteikti skābi. Viena un tā paša metāla zemākie oksīdi var būt baziski, bet augstākie skābi.

Sārnu jeb alkaliju metali.

224. §. Elementu periodiskajā sistemā sārnu metali atrodas vienu vietu aiz cēlgāzēm; tie ir Li, Na, K, Rb, un Cs. Tiem ir tikai 1 valences elektrons, kas viegli atskaldās. Sārnu metali ir ļoti nepastāvīgi; visi tie ļoti enerģiski sadala ūdeni, izspiežot no tā ūdeņradi, un veido hidroksidus.



Tiem visiem ir arī zems kušanas punkts. To hidroksīdi ir visstiprākās bāzes, un hidroksīdiem nav iespējams atņemt ūdeni ar karsēšanu. Arī karbonāti karstumā nesadalās. Brīvā veidā sārnu metallus var iegūt, elektrolizējot to sakausētas sāļis vai hidroksidus. Istabas temperatūrā sārnu metali ir mīksti un tos viegli var sagriezt ar nazi. Tie viegli oksidējas, tādēļ tos uzglabā petrolejā. Gaisā sadegot, sārnu metali neveido vis oksīdu, bet peroksīdu; tikai litijs sadeg par oksīdu. Visas sārnu metallu sāļis ar maz izņēmumiem viegli šķīst ūdenī, tādēļ to ionu analītiskai atrašanai ir tikai neliels skaits noderīgu nogulsnešanas reakciju. Visu sārnu metallu sāļis karstumā izgaist un krāso tumšu degļa liesmu raksturīgā krāsā; šo īpašību izmanto analītiskās reakcijās.

Litijs. Li = 6,94.

Kārtības skaitlis 3. Vērtība +1. Īp. sv. 0,534; k. p. 186°.

225. §. Dabā litijs ir sastopams dažos diezgan retos silikātos; lepidolitā, $(\text{Li}, \text{K})_2\text{F}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, spodumēnā, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ un ambiglonitā, $\text{AlPO}_4 \cdot \text{LiF}$. Mazā daudzumā litijs ir atrodams arī augsnā, no kuras to uzņem dažī augi, piem., tabaka. Brīvu metallu iegūst, elektrolizējot sakausētu litijs chlōrīdu, LiCl .

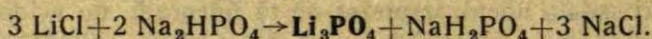
Īpašības. Litijs ir visvieglākais metalls: tā īp. sv. ir 0,534 un tas peld pa virsu pat petrolejas ēterim. Metallisks Li ir diezgan sīksts; to var izvilkt par stiepi un izvēlmēt par skārdu. Mazi Li daudzumi, piekausēti citiem metalliem, piem., svīnam un kalcijam, uzlabo to mehāniskās īpašības. Ūdeni Li sadala daudz lēnāk nekā Na un gaisā sadegot veido oksīdu. Li viegli savienojas ar H_2 par hidrīdu, LiH , un ar N_2 par nitrīdu, Li_3N . No citiem sārnu metalliem Li atšķiras ar to, ka litijs karbonāts un fosfāts grūti šķīst ūdenī.

Reakcijas.

1. Na_2CO_3 neitrālā vai baziskā šķīdumā dod baltas nogulsnes, Li_2CO_3 , kas kļūst lielākas, ja šķīdumu uzvāra, jo karstā ūdenī litijs karbonāts šķīst mazāk nekā aukstā. Ja klat ir lielā daudzumā citi aniōni (nitrāts,

sulfāts, chlōrīds), tad litija karbonāta šķīdība palielinās, un reakcija kļūst nejutīga. Pie 0° Li_2CO_3 šķīst $1,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ūdens.

2*. Na_2HPO_4 dod ar litija sālim baltas nogulsnes, trešējo litija fosfātu. Karstumā reakcija ir jutīgāka.



Pēc reaģenta pielikšanas ieteicams analīzei piepilināt amonjaku līdz vāji baziskai reakcijai. Pie 0° Li_3PO_4 šķīst $0,04 \text{ g}/100 \text{ cm}_3$ ūdens.

3*. **Liesmas reakcija.** Sarkana liesma.

Litiju var atdalīt no citiem sārmu metalliem, ja to sālis pārvērš par chlōrīdiem un sausus chlōrīdus apstrādā ar absolūtā alkohola un ētera maisījumu. LiCl izšķīst, citu sārmu metālu chlōrīdi nešķīst.

Natrijs. $\text{Na} = 23,0$.

Kārtības skaitlis 11. Vērtība $+1$, Īp. sv. $0,97$; k. p. 98° .

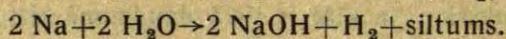
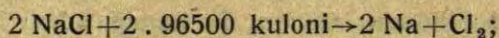
226. §. **Dabā** natrijs ir ļoti izplatīts laukšpata *albita*, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, veidā. Laukšpatiem sairstot, Na ir pārgājis šķīstošā veidā un kā NaCl ar lietus ūdeņiem ieskalots jūrā, kur NaCl saturs ir ap 3% . Otrs ļoti izplatīts Na minerāls ir akmeņsāls, kas radusies NaCl izkristalizējoties no jūras ūdens. Zemes garozā Na ir ap $2,6\%$ no kopsvara.

Iegūst metāllisku Na , elektrolizējot sakausētu NaOH . To lieto dažādām reducēšanām, natrija amīda, NaNH_2 , un natrija perioksīda ražošanai.

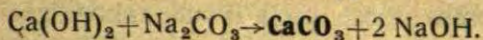
Īpašības. Istabas temperatūrā Na ir mīksts metāls; to var viegli saspīst ar pirkstiem. Svaigā griezumā tam ir metāllisks spīdums, bet gaisā tas drīz oksidējas. Labi vada siltumu un elektrību. Ļoti enerģiski sadala ūdeni, dažreiz aizdegdamies ar liesmu. Gaisā sadegot, Na rada peroksīdu. Metāllisku Na uzglabā petrolejā vai parafinēļā.

Svarīgākie Na savienojumi ir dabas produkts vārāmā sāls, NaCl , natrija hidroksīds, NaOH , natrija karbonāts jeb soda, Na_2CO_3 , un natrija peroksīds, Na_2O_2 .

NaOH iegūst, elektrolītiski sadalot NaCl ūdens šķīdumā. Pie katoda tad atdalās Na , kas tūlīn reaģē ar ūdeni, izspiežot ūdeņradi. Pie anoda atdalās brīvs chlōrs. Ūdeņradis un chlōrs ir izmantojami blakus produkti, kas samazina NaOH ražošanas izdevumus.



Agrāk NaOH ieguva, reaģējot ar Ca(OH)_2 uz Na_2CO_3 .

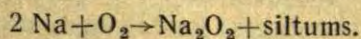


Pēc CaCO_3 nofiltrēšanas šķīdumā paliek NaOH.

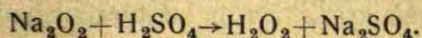
NaOH ir cieta balta viela. No gaisa NaOH pievelk ūdeni un ogļskābes gāzi, tādēļ tas uzglabājams labi noslēgtos traukos. Ķīmiskā rūpniecībā un laboratorijā to lieto kā stipru bazi. To lieto arī ziepju vārīšanai un tādēļ tautā sauc par ziepju zālēm.

Sodu, Na_2CO_3 , lieto ķīmiskā rūpniecībā kā lētu bazi, bez tam rūpniecībā un mājturībā to lieto kā mazgāšanas līdzekli.

Natrija peroksīdu, Na_2O_2 , iegūst no Na metalla, to sadedzinot ar gaisa skābekli. Tā kā Na metalls ir ļoti bagāts ar ķīmisko enerģiju, tad viena daļa no degšanas siltuma iziet endotermā peroksīda veidošanai.



Blakus peroksīdam nelielā daudzumā rodas arī Na oksīds. Oksīdam nav nekādas praktiskas nozīmes. Peroksīds ir dzeltenā krāsā. To lieto kā spēcīgu oksidētāju. Vienu daļu natrija peroksīda pārstrādā par ūdeņraža peroksīdu, to sadalot ar atšķ. sērskābi un destillējot zem pamazināta spiediena.

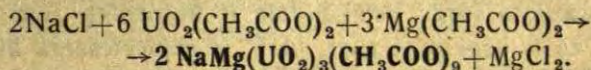


227. §. Reakcijas. Na' iōnam nav labu nogulsnešanas reakciju. Ja analizē ir daudz Na, tad izdodas šādas reakcijas.

1. Kalija heksahidroksantimonāts (287), $\text{K[Sb(OH)}_6\text{]}$, baziskos šķīdumos nogulsnē baltu kristallisku $\text{Na[Sb(OH)}_6\text{]}$. Ja analīzes šķīdums ir skābs, to neitrālīzē un pataisa bazisku ar KOH. Ammonija sāļu klātbūte traucē, jo tad reaģents sadalās, un nogulsnējas antimona pentoksīda hidrāts, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ammonija sāļis aizden ar izkarsēšanu. Litija iōns arī dod šo reakciju.

Reaģentu sagatavo šādi: 0,5 g $\text{K[Sb(OH)}_6\text{]}$ vāra ar 10 cm³ n KOH un dažiem cm³ H₂O₂, ļauj atdzist un filtrē. Laba tiesa ņemtās sāļi paliek neizšķīdusi. Reaģentu var uzglabāt ilgāku laiku.

2. Magnēzija uranilacetāts ar Na' šķīdumiem dod iedzeltenas kristalliskas nogulsnes — trīskārtēju natrija magnēzija uranilacetātu.



Reaģentu pagatavo, izšķīdinot 3 g uranilacetāta un 6 g magnēzija acetāta 100 cm³ atšķ. etiķskābes. Neizšķīdušo atlikumu nofiltrē. Reaģentu var uzglabāt ilgu laiku.

3*. Liesmas reakcija. Visas natrija sālis, izņemot tikai dažus dabiskus silikātus, krāso tumšo degļa liesmu raksturīgā dzeltenā krāsā. Ši nokrāsa rodas arī no visai niecīgiem Na piemaisījumiem, kas atrodas visās vielās un arī gaisa putekļos. Bet ja Na ir maz, tad liesmas dzeltenā nokrāsa drīz pazūd; turpreti, ja Na analizē ir klāt vērā ņemamā daudzumā, tad liesma paliek spilgta ilgāku laiku.

Lai novērotu Na arī dabiskos silikātos, tos samaisa ar tīru CaSO_4 , kas nesatur Na, un uz Pt stiepuļes liesmā sakausē. Ca izspiež Na no silikāta, un liesma kļūst dzeltena.

4*. Mikroķīmiska reakcija ar bismuta sulfātu. Analizes pilienu uz priekšmeta stikliņa sajauc ar pilienu 2 n sērskābes un iztvaicē sausu, lai natrijs būtu sulfāta veidā. Sauso atlikumu saslapina ar pilienu 2 n sērskābes un pilienu vāji skāba Bi-nitrāta šķīduma (1 g BiONO_3 izšķīdina pēc iespējas mazā 2 n HNO_3 daudzumā un atšķaida ar ūdeni līdz 100 cm^3) un lēni koncentrē uz mikrodegļa: kristalizējas divkāršais natrija-bismuta sulfāts, $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, tievu taisnu stabiņu veidā, ko novēro mikroskopā. Kristallu forma, atkarībā no natrija koncentrācijas, mainās: koncentrētos šķīdumos rodas tievi un gari, atšķaidītos īsāki un resnāki kristalli, bet vienmēr ar raksturīgu izskatu. Tvejamais daudzums 0,04 γ Na.

Ja klāt ir arī kalijs, tad kristalizējas arī tas kā divkārša sāls ar līdzīgu sastāvu, bet kalija sāls kristalli ir sešstūrīgu lapiņu forma, kas viegli atšķirama no natrija kristalli. Tā ar vienu reakciju var atrast abus katīonus visās to daudzumu attiecībās starp 1:100 un 100:1. Tvejamais daudzums 0,2 γ K.

Magnijs šo reakciju traucē tikai tad, ja ir klāt visi trīs katīoni lielā daudzumā: tad rodas četrkārtēja sāls, natrija-kalija-magnija-bismuta sulfāts, kas kristalizējas lēcu veidā. Ja analīzi atšķaida, dabū atkal raksturīgos natrija un kalija kristallus atsevišķi.

Kalijs. $K = 39,10$.

Kārtības skaitlis 19. Vārtība +1. Īp. sv. 0,86; k. p. 63°.

228. §. Dabā K ir sastopams kopā ar Na. Pirmatnējie K ieži ir laukšpats ortoklazs, KAlSi_3O_8 , un biotīts. Šie ieži pamazām sairst, un kalijs pāriet ūdenī šķīstošos savienojumos. Tikai daļa no izšķīdušā K kopā ar Na ir ieskalota jūrā; lielākā daļa ir absorbēta zemes virskārtā augsnā, no kuņas to ir uzņēmuši augi, jo K ir nepieciešama augu sastāvdaļa. No jūras ūdens K ir izkristalizējies pēc Na; tādēļ virs akmeņsāls slāņiem atrod K minerālus silvīnu, KCl, kainītu, KCl. $\text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, karnallītu, KCl. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, u. c. Lielī K minerālu slāņi atrodas Vācijā Stasfurtē, Francijā, Krievijā Urālu kalnos un Z. Am. Savienotajās valstīs.

Gadā iegūst ap 2.000.000 tonnu, lešot kā K₂O, kalija minerālu. Visvairāk to izlieto lauksaimniecības vajadzībām par mākslīgiem mēsliem. Zemes garozā K daudzums ir aplēsts ap 2,4%.

Iegūst brīvu K metālu, tāpat kā Na, elektrizējot sakausētu KOH. Praktiskas nozīmes metālistiskam kalijam nav.

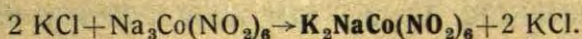
Ipašības. Svaigā griezumā K ir balts kā sudrabs ar iezilganu nokrāsu. Istabas temperatūrā tas ir vasku mīkstumā, viegli stiepjams un kaļams. K daudz enerģiskāk sadala ūdenī nekā Na un, nākot sakarā ar ūdeni, tūlīņ aizdegas.

Oksīds un peroksīds. Kalija oksīdu iegūst, oksidējot K metālu ar saistītu skābekli, piem., ar KNO₃: $2\text{KNO}_3 + 10\text{K} \rightarrow 6\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$. Oksīds ir baltā krāsā un ļoti higroskopisks. Ja K metālu sadedzina gaisā, tad rodas tetroksīds, K₂O₄, kas satāv no peroksīda un skābekļa molekulas savienojuma K₂O₂ · O₂. Praktiskas nozīmes ne oksīdam, ne peroksīdam nav, jo visas oksidēšanas var izdarīt ar tikpat spēcīgu, bet daudz lētāku nātrija peroksīdu.

Kalija hidroksīdu, KOH, iegūst tāpat kā NaOH: 1) elektrolītiski sadalot KCl, pie kam blakus produkti ir H₂ un Cl₂, un 2) iedarbojoties ar Ca(OH)₂ uz K₂CO₃. Kalija hidroksīdu laiž tirgū cietā veidā, izlietu standziņās. To lieto laboratorijās kā CO₂ un H₂O uzsūcēju un stipru bāzi. Rūpniecībā to lieto tikai tur, kur to nevar aizstāt ar daudz lētāko NaOH, piem., mīksto ziepju vārīšanai.

229. §. Reakcijas. Kalija sāļi viegli šķīst ūdenī. Grūti šķīst tikai perchlorāts, KClO₄, bitartrāts, KHC₄H₄O₆, chlōrplatināts, K₂PtCl₆, un kobaltinitrīts, K₃Co(NO₂)₆.

1*. Nātrija kobaltinitrīts, Na₃Co(NO₂)₆, ja to pieliek sausā veidā, neitrālos un etiķskābos šķīdumos nogulsnē dzeltenu kristallisku kalija nātrija kobaltinitrītu.



Stiprās minerālskābēs nogulsnes šķīst; baziskā vidē sadalās reaģents. Tādu pašu reakciju dod arī amonija sāļi.

2. Chlōrpārskābe, HClO₄, nogulsnē baltu kristallisku KClO₄, kas maz šķīst ūdenī un nešķīst alkoholā. Amonija iõns netraucē.

3*. Heksafluorsilicijskābe, H₂SiF₆, nogulsnē baltu šķietami amorfu K₂SiF₆. Amonija iõns netraucē.

4. Nātrija bitartrāts, NaHC₄H₄O₆, neitrālos šķīdumos nogulsnē baltu kristallisku bitartrātu, KHC₄H₄O₆. Reaģentu pagatavo, samaisot ekvivalentos daudzumos vīnskābi un nātrija tartrātu. Reakcija nav jūtīga, jo rodas pārsātināti šķīdumi.

5*. Liesmas reakcija. Gaistošas K sālis nokrāso tumšu degļa liesmu violetsārtu. Ja klāt ir arī Na, tad Na dzeltenā nokrāsa to pārsedz. Tādā gadījumā liesmu aplūko caur 2 kobaltstikliem; tad K liesma izskatās sārtā.

Mikroreakcijas. 6*. Bismuta sulfāta reakcija. Sk. 227.

7. Chlōrplatināta reakcija. Siltu analizes pilienu ved sakarā ar 10 %-īgu $H_2[PtCl_6]$ pilienu un novēro mikroskopā. $K_2[PtCl_6]$ kristalizējas dzidros citrondzeltenos oktaedros. Līdzīgu reakciju dod arī NH_4^+ , Rb⁺, Cs⁺ un Tl⁺. Tveramais daudzums 0,01 γ K⁺.

8. Tripelnitrīta reakcija. Siltu, sakoncentrētu analizes pilienu ved sakarā ar $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ pilienu (sk. 265) un novēro mikroskopā. $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ kristallizejas tumšbrūnu, gandrīz melnu kubu veidā. NH_4^+ , Rb⁺, Cs⁺ un Tl⁺ dod tādu pašu reakciju. Tveramais daudzums 0,2 γ K⁺.

Sārmzemju metalli.

230. §. Tā sauc metallus, kas pēc savām ķīmiskajām īpašībām stāv vidū starp sārmu metalliem no vienas un istiem zemes metalliem, kuŗu tipiskākais pārstāvis ir aluminijs, no otras puses. Šo metallu hidroksīdi, izņemot $Mg(OH)_2$, ir stipras bāzes, tomēr ūdenī šķīst maz; to karbonāti ir ļoti pastāvīgi zemās temperatūrās, bet augstās temperatūrās sadalās. Turpretī sārmu metallu karbonāti nesadalās arī augstās temperatūrās, bet Al karbonāts nemaz nav iegūstams arī zemā temperatūrā. Šādas īpašības gan piemīt tikai kalcijam, stroncijam un barijam, pa daļai arī magnēzijam; tomēr šai grupai pieskaita arī berilliju, kas pēc savām īpašībām, tuvāk stāv alumīnijam. Visi šie metalli — (Be, Mg, Ca, Sr un Ba) savienojumos ir pozitīvi divvērtīgi; visi tie brīvā veidā ir ļoti bagāti ar ķīmisko enerģiju.

Magnēzijs jeb magnijs. Mg = 24,32.

Kārtības skaitlis 12. Vērtība +II. Īp. sv. 1,75; k. p. 651°.

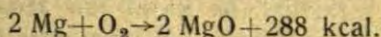
231. §. Dabā magnēzija savienojumi ir ļoti izplatīti. Pazīstamākie minerāli ir dolomīts, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, magnēzīts, $MgCO_3$, kainīts, KCl. $MgSO_4 \cdot 3 H_2O$, karnallīts, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6 H_2O$, un silikāti talks, asbests, serpentīns u. c. Zemes garozā magnēzijs ieņem 2,24 % pēc svara.

Iegūst brīvu Mg metallu, elektrolitiski sadalot bezūdens $MgCl_2$.

Īpašības. Mg ir balts kā sudrabs metalls, cietāks par alvu. Paaugstinātā temperatūrā tas ir stiepjams un kaļams. Gaisā tas pārklājas ar plānu oksīda kārtiņu, kas to pasargā no tālākas oksidēšanās. Ūdenī tas nešķīst, bet ar mazu daudzumu J_2 to var aktivēt, un tad tas sadala ūdeni un darbojas kā spēcīgs reducētājs. Sausa pulveņa veidā Mg lieto par reducētāju tad, kad jāreducē tādi oksīdi, ko ogleklis nespēj reducēt, piem., SiO_2 . Sa-

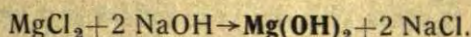
degot ar gaisa skābekli vai ar citu elementu oksīdiem, Mg attīsta daudz siltuma un izstaro ļoti spožu gaismu, kas ir bagāta ar ķīmiski aktīviem stariem; tādēļ to lieto mākslīgas gaismas radīšanai fotografējot tumšā vietā. Mg viegli savienojas arī ar slāpēkli un rada nitrīdu, Mg₃N₂.

Magnēzija oksīds, MgO, rodas, ja Mg metālu sadedzina gaisā. Reakcijā attīstās daudz siltuma.



Parasti MgO iegūst, karsējot minerālu magnēzītu, MgCO₃, kas samērā zemā temperatūrā zaudē CO₂ un pārvēršas par MgO. Tas ir irdena balta viela ar ļoti augstu (ap 3000°) kušanas temperatūru. Sakausētā veidā tas nešķīst pat stiprās skābēs; no tā gatavo magnēzija irbuļus, ko lieto laboratorijā platīna stiepuļes vietā. Ar ūdeni MgO savienojas ļoti lēni.

Magnēzija hidroksīdu, Mg(OH)₂, dabū, ja kādu ūdeni izšķīdinātu magnija sāli sadala ar sārmu.

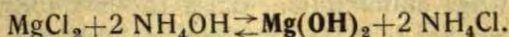


Tas šķīst ūdenī ļoti maz, un šķīdums ir vāja bāze, vājāka nekā NH₄OH, jo pēdējais pa daļai nogulsnē Mg(OH)₂ no Mg sāļu šķīdumiem. No Mg sālim ievērojamākās ir chlōrīds, MgCl₂ · 6 H₂O; šo pašu sāli iegūst bez kristalizācijas ūdens, karsējot kopā ar NH₄Cl, un izlieto Mg metāla ražošanai. Sulfātu MgSO₄ · 7 H₂O, ko sauc par rūgto sāli, un bazisko karbonātu, 3 MgCO₃ · MgO · 3 H₂O, ar nosaukumu magnesia alba lieto medicīnā.

232. §. Reakcijas.

1. **Alkaliju sāirmi un Ba(OH)₂** kvantitatīvi nogulsnē Mg⁺⁺ iõnu kā baltu želatīnveidīgu hidroksīdu, Mg(OH)₂. Nogulsnes neizkrīt, vai izkrīt nepilnīgi, ja klāt ir ammonija sālis, kas samazina OH' iõnu koncentrāciju (71).

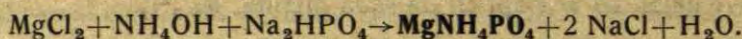
2. **NH₄OH** tikai pa daļai nogulsnē Mg⁺⁺ iõnu kā hidroksīdu, jo reakcija ir apgriezeniska. Ja analīzei pieliek kādu ammonija sāli, nogulsnes atkal izšķīst.



MgCl₂ šķīdumu, kas satur tik daudz NH₄Cl, ka NH₄OH vairs nerada nogulsnes, sauc par magnēzija mīkstūru. To lieto fosforskābes un arsēnskābes nogulsnēšanai un kvantitatīvai noteikšanai.

3. **K₄Fe(CN)₆** neitrālā vai baziskā šķīdumā rada baltas kristalliskas nogulsnes, MgK₂Fe(CN)₆. Ja šķīdumā ir klāt arī NH₄⁺ iõns, tad rodas trīskārtēja sāls MgKNH₄Fe(CN)₆. Mg⁺⁺ iõna nogulsnēšana nav pilnīga.

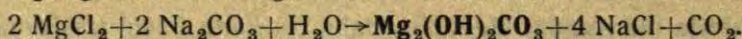
4*. Na_2HPO_4 vai $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ šķīdums, kas satur NH_4OH un daudz NH_4Cl , nogulsnē baltu kristallisku magnēzija ammonija fosfātu. No ļoti koncentrētiem Mg^{++} ióna šķīdumiem izkrit amorfas nogulsnes.



Nogulsnes viegli izšķīst etiķskābē.

5*. **Chinalizarīns.** Analīzi, no kuņas jau atdalīti iepriekšējo grupu katiōni, iztvaicē sausu, un atlikumu, pēc ammonija sāļu izkūpināšanas, izšķīdina dažos pilienos atšķ. HCl skābes, atšķaida ar ūdeni un, ja vajadzīgs, filtrē. Skābam filtrātam pieliek dažus pilienus reaģenta (15 mg chinalizarīna 100 cm^3 -os alkohola) un pēc tam NaOH parākumā. Pārslainas nogulsnes rudzu puķu krāsā norāda uz Mg^{++} . Traucē $\text{PO}_4^{'''}$.

6. Na_2CO_3 karstumā nogulsnē baltu bazisku karbonātu.



7*. **Mikroreakcija ar $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$.** Siltu, neitrālu un sakoncentrētu analīzes pilienu (vai tā sauso atlikumu) ved sakarā ar 0,1 %-īgu $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ pilienu, apgaro acumirkli ar NH_3 virs 2 n (!) NH_4OH pudeles kakla un novēro mikroskopā. $\text{MgNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sākumā parādās spārnainu kristallu veidā, kas vēlāk pieņem trapezu un X formas. Liels Li daudzums traucē; tādā gadījumā Mg^{++} iepriekš jānogulsnē ar $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Tveramais daudzums 0,02 γ Mg^{++} .

Kalcijs. $\text{Ca} = 40,08$.

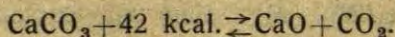
Kārtības skaitlis 20. Vērtība +II. Īp. sv. 1,55; k. p. 810°.

233. §. **Dabā** Ca sastopams kā kalcijs karbonāts, CaCO_3 , (kaļķakmens, krīts, marmors), ģipsis, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, anhidrīts, CaSO_4 , dolomīts, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, fosforīts, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, fluorīts, CaF_2 , u. c. Dzīvnieku kauļi satur kalcijs karbonātu un fosfātu.

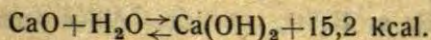
Iegūst metallisku kalciju, elektrolizējot sakausētu bezūdens kalcijs chlōrīdu kopā ar fluorīdu. Metalla veidā to maz lieto. Ļoti mazā daudzumā piekausēts svinam (0,04 %), tas stipri palielina svina izturību.

Īpašības. Ca ir balts kā sudrabs metalls, mazliet cietāks par svīnu, bet pēc izskata līdzīgs alumīnijam. Gaisā tas ir stabils, jo pārklājas ar plānu oksīda kārtiņu, kas to sargā no tālākas oksidēšanās. Ūdenī tas šķīst, izspiežot ūdeņradi; oksīda kārtiņa to te nesargā; jo CaO šķīst ūdenī. Metallisks Ca karstumā savienojas ar H_2 par hidrīdu, CaH_2 , un ar N_2 par nītrīdu, Ca_3N_2 .

Kalcijs oksīds, CaO , ir balta viela ar ļoti augstu kušanas temperatūru ap 2500°. To iegūst termiskā disociācijā no kalcijs karbonāta, karsējot pāri 800°.



Reakcija ir apgrīezeniska, jo zemā temperatūrā CO₂ atkal pievienojas CaO un veido CaCO₃. Kalcija oksidu sauc par nedzēstiem jeb nevel dzētīem kalķiem. Gaisā CaO kāri uzsūc ūdeni un CO₂. Ja CaO aplej ar ūdeni, tad rodas hidroksids, Ca(OH)₂, pie kam atdalās siltums.



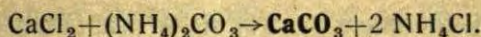
Ja ūdens nav ņemts par daudz, tad apdedzinātie kalķakmeņi sairst par sausu baltu pulveri, ko sauc par dzēstiem jeb veldzētīem kalķiem.

Ca(OH)₂ šķīst ūdeni nelielā daudzumā: pie 0° 0,13 g 100 cm³ ūdens, bet pie 100° tikai 0,06 g; karstā ūdeni tā šķīdība ir mazāka. Ūdens šķīdums ir stipra baze.

Gipsis ir kristallisks kalcija sulfāta hidrāts, CaSO₄ · 2 H₂O. Laboratorijā piesātinātu ģipša šķīdumu t. s. ģipšūdeni lieto kā reaģentu, kas satur noteiktu daudzumu SO₄^{''} iōnu. Laboratorijā vēl lieto kalcija chlōrīdu, CaCl₂. Tas kristalizējas ar 6 molekulām ūdens. Sauss, bezūdens CaCl₂, ko dabū, ja izkarsē kristalizēto hidrātu, kāri pievelk ūdeni. To lieto kā neitrālu susināmo līdzekli gāzes un šķīdumu žāvēšanai.

234. §. Reakcijas. No kalcija sālim ūdeni nešķīst oksalāts, karbonāts, fluorīds un fosfāts, maz šķīst sulfāts (ģipsis), tikai 0,208 g 100 cm³ ūdens istabas temperatūrā. Ūdeni, kas satur CO₂ gāzi, nelielā daudzumā šķīst CaCO₃, pārvēršoties par bikarbonātu Ca(HCO₃)₂, (ciets ūdens). Atšķ. HCl un HNO₃ skābēs šķīst visas kalcija sālis.

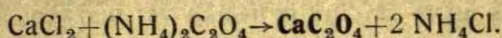
1. Ammonija karbonāts neitrālā un baziskā šķīdumā rada lielas baltas nogulsnes, kas karstumā kļūst kristalliskas un mazas.



Ja šķīdumā ir daudz ammonija sāļu, tad nogulsnēšana nav pilnīga, jo CaCO₃ nelielā daudzumā šķīst karstā koncentrētā NH₄Cl šķīdumā. Tāpat ka (NH₄)₂CO₃ reaģē arī Na₂CO₃.

2. Sērskābe un sulfāti nogulsnē CaSO₄; šķīdumā vēl paliek tik daudz Ca⁺⁺ iōna, ka to var pierādīt ar citām nogulsnēšanas reakcijām.

3*. Ammonija oksalāts nogulsnē kristallisku kalcija oksalātu arī no ļoti atšķaidītiem Ca⁺⁺ iōna šķīdumiem.



Nogulsnes nešķīst etiķskābē; tomēr reakcija ir jūtīgāka ammonjakālos šķīdumos. Stiprās minerālskābēs nogulsnes izšķīst.

4*. K₄Fe(CN)₆ netrālos un baziskos šķīdumos karstumā nogulsnē iedzeltenu CaK₂Fe(CN)₆. Ja šķīdumā ir klāt ammonija sālis, tad rodas triskārtēja sāls, CaKNH₄Fe(CN)₆. Tādu pašu reakciju dod arī Mg⁺⁺ iōns.

5*. Liesmas reakcija. Gaistošas kalcija sālis krāso tumšu degļa liesmu ķieģeļa sarkanumā. Izdarot šo reakciju, jāņem vērā, ka Ca zīmes ir atrodamas gandrīz visos šķīdumos, kas apstrādāti stikla traukos; arī putekļi gaisā satur kalciju.

6*. Mikroreakcija ar H_2SO_4 . Analizes pilienu uz priekšmeta stikliņa lēni iztvaicē, sauso atlikumu saslapina ar pilienu 2 n H_2SO_4 un pilienu 2 n HCl un atkal lēni koncentrē, līdz gar piliena malām sāk parādīties kristalli, tad novēro mikroskopā. $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ kristalizējas gaŗās adatās, kas sākumā sagrupētas gar piliena malām; atkarībā no Ca^{++} koncentrācijas kristalli var būt arī īsāki un platāki, bet tad divņformās ar slīpi uz abām pusēm nošķeltiem vai iešķeltiem galiem. Reakciju var traucēt trīsvērtīgie katiōni, ja tie ir klāt lielā daudzumā. $SrSO_4$ un $BaSO_4$ nekristalizējas adatās, tādēļ viegli atšķījami. Tveramais daudzums 0,4 γ Ca^{++} .

Stroncijs. Sr = 87,63.

Kārtības skaitlis 38. Vērtība + II. Īp. sv. 2,6; k. p. 752°.

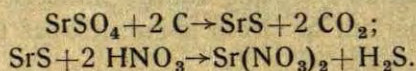
235. §. Dabā stroncija savienojumi sastopami ļoti reti. Visbiežāk sastopamie minerāli ir celestīns, $SrSO_4$, un stronciānīts $SrCO_3$; tie abi lielākā daudzumā atrodami Anglijā. Atsevišķi celestīna gabaliņi ir sastopami arī Latvijas ģipša atradnēs.

Iegūst metallisku Sr, elektrolizējot $SrCl_2$ un KCl sakausējumu.

Īpašības. Sr ir balts kā sudrabs metalls, mīksts kā svins. Gasā ātri pārklājas ar oksīda kārtiņu. Šķīst ūdenī, izspiežot ūdeņradi. Metallam praktiskas nozīmes nav.

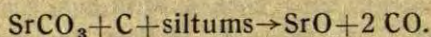
Stroncija savienojumiem arī nav lielas praktiskas nozīmes. Stroncija hlōrātu un nitrātu lieto krāsainām ugunīm.

Stroncija savienojumus pagatavo no celestīna (tas no piemaisījumiem ir zilā krāsā), to reducējot ar ogli par sulfīdu, SrS , un pēdējo izšķīdinot skābēs un pārkristalizējot.



Stroncija sālis pēc ķīmiskām īpašībām ir līdzīgas kalcija sālīm, tikai tās ir pastāvīgākas un to šķīdība ir lielāka vai mazāka.

Oksīdu, SrO , iegūst no karbonāta, $SrCO_3$, to karsējot kopā ar oglekli, jo CO_2 atdalās augstā temperatūrā un tādēļ to iepriekš reducē par CO, lai nebūtu pretreakcijas.



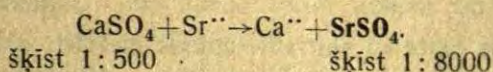
SrO gaisā vēl stiprāk pievelk ūdeni un ogļskābes gāzi nekā CaO .

Hidroksids, Sr(OH)₂. Ja ūdeni izšķīdinātai Sr sālij pielej NaOH, tad no šķīduma kristalizējas stroncija hidroksida oktohidrāts, **Sr(OH)₂·8 H₂O**. Ūdeni šķīst vairāk nekā Ca(OH)₂; istabas temperatūrā piesātināts šķīdums satur 0,7 %, bet pie 100° 18,6 % SrO. Šķīdums ir ļoti stipra bāze.

Reakcijas. Ūdeni nešķīst karbonāts, SrCO₃, un oksalāts, SrC₂O₄ (1:17000); maz šķīst sulfāts, SrSO₄, (1:8000) un chrõmāts, SrCrO₄, (1:830).

1. Ammonija karbonāts nogulsnē kristallisku SrCO₃. Ja klāt ir daudz ammonija sāļu, tad nogulsnešana ir nepilnīga.

2*. Ģipšūdens (piesātināts CaSO₄·2 H₂O šķīdums). Ja neitrālā analīzes šķīdumam pieliek līdzīgu tilpumu ģipšūdens un maisījumu sakarsē līdz viršanai, tad SrSO₄ duļķes parādās ne vēlāk kā pēc 1 minūtes. Reakcija norit uz sulfātu šķīdības starpības pamata.

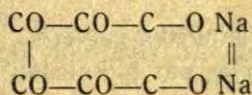


3*. Sērskābe un sulfāti nogulsnē SrSO₄. Istabas temperatūrā nogulsnešana ir nepilnīga; bet ja analīzi (vislabāk neitrālu) karsē pie 100° 15 minūtes ar SO₄^{''} iõnu pārākumā, tad Sr⁺⁺ iõna nogulsnešana ir gandrīz kvantitatīva. Tas jāņem vērā Sr atdalot no Ca.

4. K₂CrO₄ neitrālā šķīdumā nogulsnē iedzeltenu SrCrO₄, kas viegli šķīst etiķskābē. K₂Cr₂O₇ nogulsnes nerada.

5*. Liesmas reakcija. Karminsarkana liesma.

6*. Mikroreakcija ar Na-rodiconātu. Ba⁺⁺ un Sr⁺⁺ neitrālā šķīdumā rada brūnsarkanas nogulsnes ar Na-rodiconātu,



Ca ne. Ļoti atšķaidītā HCl skābē (1:20) Sr nogulsnes zaudē savu nokrāsu, Ba nogulsnes ne, tikai pieņem gaišsarkanu toni. No otras puses var izslēgt arī Ba⁺⁺ iedarbību, ja neitrālā šķīdumā ievada CrO₄^{''}; tad BaCrO₄ nešķīst bet SrCrO₄ šķīst pietiekamā daudzumā, lai vēl reaģētu ar rodiconātu.

Uz filtrpapīra uzliek neitrālu analīzes pilienu, tam virsū 5%-īgu Na-rodiconāta pilienu. Ja brūnsarkana nokrāsa neparādās, tad nav klāt ne Ba⁺⁺, ne Sr⁺⁺. Ja nokrāsa parādās, tad var būt klāt abi. Tad brūnsarkanajam plankumam uzliek pilienu atšķ. HCl: ja nokrāsa pazūd, tad ir klāt tikai Sr⁺⁺; bet ja nokrāsa kļūst gaišsarkana, tad ir klāt Ba⁺⁺, un Sr⁺⁺ vēl jāmeklē citos apstākļos, izslēdzot Ba⁺⁺ ar K₂CrO₄.

Sr⁺⁺ meklē uz filtrpapīra, kas piesūcināts ar K₂CrO₄ un izžāvēts. N e i t r ā l u analīzes pilienu uzliek uz tāda filtrpapīra un tam virsū, pēc 1 minūtes, pilienu rodiconāta: brūnsarkans plankums norāda uz Sr⁺⁺. Šo reakciju traucē visi smagie metāli. Rodiconāta šķīdums katreiz jāgatavo svaigs. Tveramais daudzums: Ba⁺⁺ 0,6 γ, robežkoncentrācija 1: 90 000, Sr⁺⁺ 4 γ, robežkoncentrācija 1: 12 000.

Barijs. Ba = 137,36.

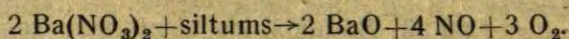
Kārtības skaitlis 56. Vērtība +II. Īp. sv. 3,5; k. p. 850°.

236. §. Dabā galvenais barija minerāls ir b a r i t s jeb s m a g a i s š p a t s, BaSO₄; retāk ir sastopams v i t e r i t s, BaCO₃.

Iegūst brīvu metālu, elektrolizējot karstu BaCl₂ šķīdumu ar Hg katodu, rodas Ba amalgama, ko sadala ar destillēšanu; pāri paliek brīvs barijs.

Īpašības. Ba ir balts kā sudrabs, miksts metāls. Gaisā viegli oksidējas; ļoti enerģiski sadala ūdeni, izspiežot H₂, un pārvēršoties par Ba(OH)₂. Jau zemās temperatūrās, starp 150—250°, tas savienojas ar H₂ un veido hidrīdu, BaH₂. Starp 350—550° tas saistās ar N₂ par nitrīdu, Ba₃N₂. Metālliskam Ba praktiskas nozīmes nav.

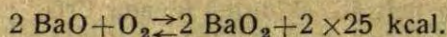
Oksids un peroksids. Oksīdu BaO iegūst, stipri karsējot nitrātu.



No karbonāta ar karsēšanu oksīdu nevar iegūt, jo tā disociācijas temperatūra ir virs 1300°, kad BaO jau sakūst. Bet ja karbonātam piemaisa oglekli, kas reducē CO₂ par CO, tad oksīdu var iegūt arī no karbonāta, tāpat kā pie stroncija (235). Arī hidroksīdu, Ba(OH)₂, neizdodas sadalīt ar karsēšanu.

BaO ir balts, smags, kristallisks pulveris. Gaisā tas kāri uzsūc ūdeni un ogļskābes gāzi, un pārvēršas par hidroksīdu un karbonātu. To var lietot gāzu žāvēšanai.

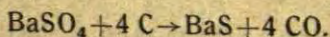
Ļoti raksturīga ir BaO īpašība, ka karstumā starp 500—600° tas uzņem skābekli un veido peroksīdu. Šī reakcija ir stipri eksoterma.



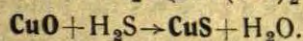
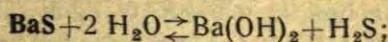
Pēc Le Šateljē likuma (69) reakcijas gaitu no kreisās uz labo pusi veicina ārējā spiediena paaugstināšana. Augstākā temperatūrā, pāri 800°, un zem pamazināta spiediena, reakcija norit pretējā virzienā. Barija peroksīdā

Ba ir +II-vērtīgs; tā struktūras formula ir Ba $\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$, kur skābekļa atomi ir saistīti savā starpā.

Hidroksidu, Ba(OH)₂, iegūst ne no oksīda BaO (tas ir stipri dārgs), bet no sulfīda, BaS. Sulfīdu ražo no minerāla barīta, BaSO₄, to reducējot ar oglekli.



Karstā ūdenī BaS hidrolītiski saskaldās. Lai reakcija būtu pilnīga, hidrolītiski atdalīto H₂S saista ar vara oksīdu, CuO, par CuS.

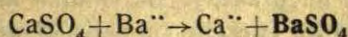


Ba(OH)₂ daudz vairāk šķīst ūdenī nekā Ca(OH)₂ un Sr(OH)₂. Ista-
bas temperatūrā piesātināts šķīdums satur ap 3%, pie 100° ap 50% BaO.
No šķīduma kristalizējas oktohidrāts, Ba(OH)₂ · 8 H₂O. Šādu preparātu
laiž tirgū. Ba(OH)₂ šķīdums ūdenī ir ļoti stipra bāze; to lieto kvalitatīvā
un kvantitatīvā analizē.

237. §. Reakcijas. No barija sālīm nešķīst ūdenī sulfāts, BaSO₄,
chrēmāts, BaCrO₄, karbonāts, BaCO₃, oksalāts, BaC₂O₄, fluorsilikāts,
BaSiF₆, jōdāts, Ba(JO₃)₂, sulfīts, BaSO₃, tiosulfāts, BaS₂O₃, fosfāts,
Ba₃(PO₄)₂, fluorīds, BaF₂. Stiprās minerālskābēs nešķīst BaSO₄ un
BaSiF₆.

1. (NH₄)₂CO₃ un alkaliju karbonāti nogulsne baltu BaCO₃. Nogul-
snēšana nav pilnīga, ja analizē ir daudz ammonija sāļu.

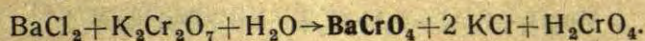
2*. Ģipšūdens (piesātināts CaSO₄ · 2 H₂O šķīdums) tūliņ dod baltas
duļķes, kas rodas no CaSO₄ un BaSO₄ šķīdības starpības ūdenī.



šķīst 1: 500 šķīst 1: 400 000

3*. Sērskābe un sulfāti nogulsne baltu sīkkristallisku BaSO₄, kas
nešķīst atšķaidītās skābēs, bet nelielā daudzumā izšķīst konc. HCl un
karstā konc. H₂SO₄ skābē.

4*. K₂CrO₄ un K₂Cr₂O₇ neitrālos un etiķskābos šķīdumos nogulsne
dzeltenu BaCrO₄.



5*. Liesmas reakcija. Dzeltenszaļa liesma. Ja liesmas reakcijai lieto
BaSO₄, tad tas iepriekš jāreducē par BaS (98).

Mikroreakcijas. 6. Ar Na-rodiconātu. Sk. 237.

7*. Ar (NH₄)₂[SiF₆]. Neitrālā vai skābā analīzes pilienā uz priekš-
meta stikliņa ievada mazu kristallīgu ammonija fluorsilikātu un novēro
mikroskopā. Ba[SiF₆] kristalizējas no koncentrētiem šķīdumiem lēcu vei-
dā, kas saaug pa vairākām kopā; no atšķaidītiem šķīdumiem taisnu stabīņu
veidā. Ca'' un Sr'' netraucē. Tveramais daudzums 0,5 γ Ba''.

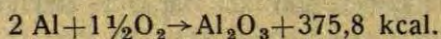
Aluminijs. Al = 26,97.

Kārtības skaitlis 13. Vērtība + III. Īp. sv. 2,7; k. p. 659°.

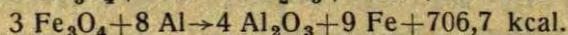
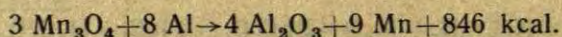
238. §. Dabā alumīnija savienojumi ir ļoti izplatīti. Pēc skābekļa un silīcija daudzuma ziņā zemes garozā tas ieņem trešo vietu ar 7,8% pēc svara. Svarīgākie Al minerāli ir *l a u k š p a t i*, $(K, Na)AlSi_3O_8$, (granīta un gneisa sastāvdaļa), kaolīns un māli, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, boksīts, $Al(OH)_3$, kriolīts, Na_3AlF_6 , korunds un šmirģelis Al_2O_3 u. c.

Iegūst metallisku Al, elektrolizējot kriolītā, Na_3AlF_6 , izšķīdinātu oksīdu Al_2O_3 ar grafīta elektrodiem: pie katoda atdalās Al metalls, pie anoda skābeklis, kas oksidē grafītu par CO un CO_2 . Gadā iegūst ap 270.000 tonnu metalla.

Īpašības. Al ir balts metalls, viegli kaļams un stiepjams, istabas temperatūrā diezgan mīksts. Labi vada siltumu un elektrību. Gaisā pārklājas ar plānu ļoti blīvu oksīda kārtiņu, kas to pasargā no tālākas oksidēšanās; tādēļ gaisā tas ir pastāvīgs. Bet Al metalls ir ļoti jūtīgs pret dzīvsudrabu un tā sālim; rodas Al amalgama, kas pārrauj oksīda kārtiņu; no vienas puses amalgamā šķīst Al metalls, otrā pusē amalgamai izšķīdusais metalls oksidējas ar gaisa skābekli; tā tas turpinās, līdz kamēr viss metalls ir oksidējies. Oksīda kārtiņa, kas sargā Al metallu no gaisa, sargā to arī no šķīšanas tādās skābēs, kas satur skābekli. Tādēļ Al nešķīst HNO_3 skābē un grūti šķīst H_2SO_4 skābē, bet viegli šķīst HCl skābē. Al šķīst arī alkaliju sārmos, izspiežot ūdeņradi, jo tie šķīdina oksīda kārtiņu. Al metalls ir ļoti bagāts ar ķīmisko enerģiju un sadegot attīsta daudz siltuma.



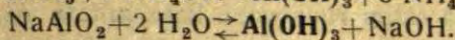
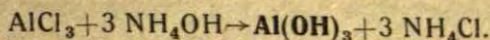
Pulveža veidā to lieto grūti reducējamu metallu iegūšanai (Cr, Mo, Mn) un augstas temperatūras dabūšanai. Al pulveri samaisa ar reducējamā metalla oksīdu vai ar Fe_3O_4 , ja jādabū tikai augsta temperatūra, un maisījumu aizdedzina.



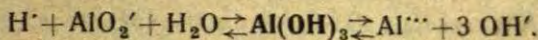
To sauc par termīta paņēmieni un maisījumu $3Fe_3O_4 + 8Al$ par termītu. Ar termītu brīvā dabā var sakausēt lielus metalla gabalus, piem. dzelzceļu sliežu galus.

Alumīnija oksīds, Al_2O_3 , ir balta viela. Dabā ir sastopams kristallisks Al_2O_3 kā minerāls korunds; tas ir ļoti ciets; arī termīta procesā iegūtais ir ļoti ciets, tādēļ to lieto kā slīpējamo materiālu. Al_2O_3 kūst pie 2050°, bet saķep jau pie 1800°. Tādu saķepinātu Al_2O_3 lieto tīģeļu izgatavošanai, kas panes temperatūru līdz 1700°. Alumīnija oksīds ar ūdeni nesavienojas.

Hidroksidu, Al(OH)₃, iegūst no Al sālim, tās sadalot ar NH₄OH, vai arī no aluminātiem, sadalot tos ar hidrolīzi.



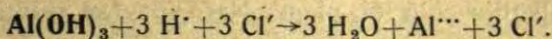
Al(OH)₃ ir balta, želatīnveidīga, amorfa masa; ūdenī nešķīst. Gaisā tas pamazām zaudē ūdeni un pārvēršas par metahidroksidu, AlO(OH). Al hidroksids šķīst skābēs un sārmos, tas ir amfoters. Var iedomāties, ka mazā mērā tas ir divējādi disociēts: kā skābe un kā bāze.



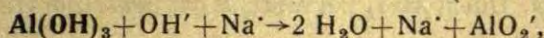
ļoti vāja skābe

ļoti vāja bāze

Ja uz Al(OH)₃ iedarbojas ar kādu skābi, tad skābes H⁺ iōns iznīcina OH['] iōnu, kas rodas no Al hidroksida disociācijas, un tādēļ reakcija pēc dinamiskā līdzsvara principa norit no kreisās puses uz labo: rezultātā rodas H₂O un Al⁺⁺⁺ sāls ar skābes aniōnu. Turpretī, ja iedarbojas ar stipru bāzi, tad bāzes OH['] iōni iznīcina H⁺ iōnus, kas rodas no Al(OH)₃ disociācijas, tādēļ reakcija pēc dinamiskā līdzsvara principa norit no labās puses uz kreiso: rodas ūdens un sāls, kas sastāv no bāzes katiōna un aniōna AlO₂', ko sauc par aluminātiōnu; sāli sauc par aluminātu.



(rodas Al-chlōrīds)



(rodas Na-alumināts)

Alumināti ir ļoti nepastāvīgi: ūdens šķīdumā tie ir stipri hidrolizēti; visvājākās skābes, arī CO₂, tos sadala un nogulnē Al(OH)₃. Dabā ir sastopami minerāli, špinellu grupa, kuņus var uzskatīt par aluminātiem. Tādi ir Mg(AlO₂)₂, Zn(AlO₂)₂, Fe(AlO₂)₂ u. c. Tie ūdenī nešķīst un ir ļoti pastāvīgi. Laboratorijā līdzīgu savienojumu var iegūt, ja Al₂O₃ vai Al(OH)₃ saslapina ar Co(NO₃)₂ un stipri izkarsē; tad dabū savienojumu zilā krāsā Co(AlO₂)₂, ko sauc par Tenāra (Thēnard) zilumu.

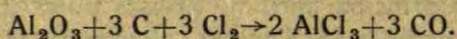
Alumīnija sālis. Alauni. Par alauniem sauc divkāršos (vāji kompleksos) sulfātus, kas satur vienu vienvērtīgu katiōnu, vienu trīsvērtīgu katiōnu un parasti kristalizējas oktaedros ar 12 molekulām ūdens. Par vienvērtīgiem katiōniem alaunos var būt: Li['], Na['], K['], Rb['], Cs['], NH₄['] un Tl[']; par trīsvērtīgiem: Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, V⁺⁺⁺, Ga⁺⁺⁺, In⁺⁺⁺ un Tl⁺⁺⁺. Jau no senlaikiem ir pazīstams kalija alumīnija alauns **KAl(SO₄)₂ · 12 H₂O**, ko lietoja jēlmīto ādu konservēšanai un krāsošanas teknikā par kodni; tagad šim vajadzībām vairāk lieto vienkāršās alumīnija sālis. Alauni mazāk šķīst ūdenī un ir mazāk hidrolizēti nekā vienkāršās sālis. Piesātināts kalija alumīnija alauna šķīdums pie 0° satur tikai 3% KAl(SO₄)₂, bet temperatūrai ceļoties šķīdība ātri pie-

aug; pie 93% tas jau šķīst savā kristallūdenī. Vismazāk šķīst cezija alumīnija alauns, tādēļ šā alauna veidā mēdz noteikt alumīniju mikroķīmiski ar kristallu reakciju.

No citām alumīnija sālim rūpniecībā lieto sulfātu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ un nitrātu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$, abas par kodnēm krāsošanas technikā.

Alumīnija chlōrīds, AlCl_3 . No ūdens šķīduma, to koncentrējot, iegūst heksahidrātu $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Ja šo sāli karsē, tad kopā ar kristallūdeni aiziet arī HCl ; pāri paliek oksīds Al_2O_3 , jo alumīnijam pret skābekli ir lielāka afinitāte neka pret chlōru. Kristallhidrātā saistītās 6 molekulas ūdens ir saistītas pie katiōna Al^{+++} iekšējā sfairā kā dipols (34) ar O atomu, vērstu pret Al^{+++} ; visi trīs chlōra iōni atrodas ārējā sfairā un ir saistīti iōnogeni.

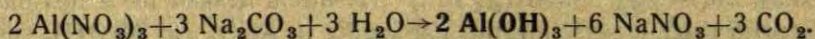
Pavisam citādas īpašības ir bezūdens AlCl_3 . To iegūst tiešā sintezē no elementiem, vai arī karsējot pāri 800° alumīnija oksīda un oglekļa maisījumu Cl_2 atmosfērā.



Bezūdens AlCl_3 ir cieta, balta viela, sublimējas pie 183° un kūst zem spiediena pie 190° . Sakausēts tas ir eļļai līdzīgs šķidrums, elektrību nevada, tā tad nav sāls: starp alumīniju un chlōru nav iōnogenās saitītes. Gāzveidīgā stāvoklī tā molekula ir divkāršota, Al_2Cl_6 . Sakausētā alumīnija chlōrīdā viegli šķīst alkaliju chlōrīdi, piem., NaCl , un tad šķīdums sāk vadīt elektrību: rodas kompleksa sāls — natrija tetrachlōralumināts, $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$, ar alumīniju aniōnā. Ūdenī AlCl_3 pārveidojas par heksahidrātu $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

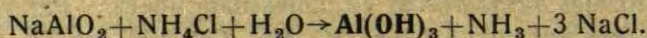
239. §. Reakcijas. Visas alumīnija sālis, izņemot tikai fluorīdu, AlF_3 , un fosfātu, AlPO_4 , šķīst ūdenī. Bez tam nešķīst oksīds, hidroksīds un dažas baziskas sālis.

1. NH_4OH , Na_2CO_3 un $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nogulsnē baltu, želatīnveidīgu, gandrīz caurspīdīgu hidroksīdu, kas nešķīst šo reaģentu pārākumā.

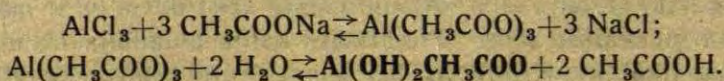


2. Alkaliju sārmi arī nogulsnē hidroksīdu, bet tas izšķīst sārmu pārākumā kā alumināts. Reakciju sk. augstāk.

Ja alumināta šķīdumam pieliek NH_4Cl un vāra, tad no šķīduma atdala NH_3 , un šķīdumā rodas nogulsnes $\text{Al}(\text{OH})_3$.



3. Ammonija vai natrija acetāts stipri atšķaidītos šķīdumos karstumā dod baltas nogulsnes, bazisku acetātu jeb oksiacetātu, kas rodas no hidrolīzes.

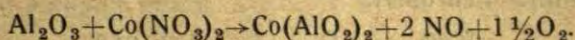


Visas šīs reakcijas (1. 2., un 3.) nenotiek, ja analizē ir klāt tartrāti (vīnskābe) un oksalāti (skābeņskābe): ar tiem Al^{+++} iōns rada ļoti pastāvīgus kompleksus savienojumus, kas viegli šķīst ūdenī.

4*. Alizarīns S. $Al(OH)_3$ izšķīdina atšķ. HCl skābē, šķīdumam pieļiek dažus pilienus alizarīna S šķīduma alkoholā (0,1%), rūpīgi neitrālīzē ar NH_4OH , sakarsē līdz viršanai, atdzesē un paskābina ar etiķskābi: spilgta gaišsarkana nokrāsa vai gaišsarkanas nogulsnes norāda uz Al klātbūtni.

5*. Mikroreakcija ar cezija bisulfātu. Ar HCl stipri paskābinātas analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa piesātina ar graudiņu $KHSO_4$ un tad tanī ievada ļoti mazu graudiņu $CsHSO_4$ vai $CsCl$ un novēro mikroskopā. Al^{+++} kristalizējas kā cesija alumīnija alauns, $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, oktaedros. Fe^{+++} un Cr^{+++} netraucē. Tveramais daudzums 0,4 γ Al^{+++} ; robežkoncentrācija 1:500.

6*. Sausa reakcija. Ja alumīnija oksīdu vai hidroksīdu saslapina ar atšķ. kobalta nitrātu un stipri izkarsē sarkanās kvēles temperatūrā (porcelāna bļodiņā vai Pt stiepuļes galā kopā ar filtrpapīru, kamēr papīrs pilnīgi sadeg), tad rodas zila nokrāsa — Tenāra zilums:



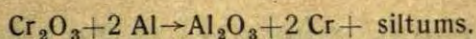
Jāsargājas ņemt par daudz kobalta nitrāta, jo tad nesaistītais kobalta oksīds melnā krāsā aizsedz zilo savienojumu.

Chrōms. Cr = 52,01.

Kārtības skaitlis 24. Vērtība +II, +III un +VI. Īp. sv. 7,2; k. p. $>1700^\circ$.

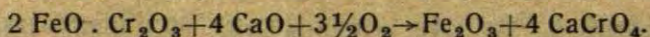
240. §. Dabā chrōma savienojumi sastopami chrōma dzelzs rūdā, $FeO \cdot Cr_2O_3$; retāks minerāls ir sarkanā svina rūda, $PbCrO_4$.

Iegūšana. Tīru Cr metālu iegūst ar termīta paņēmienu (238), reducējot oksīdu, Cr_2O_3 , ar alumīnija pulveri.



Īpašības. Chrōms ir balts kā sudrabs metāls; tas nemaina savu izskatu ne gaisā stāvot, ne ūdenī; tādēļ tagad to lieto citu metālu priekšmetu pārklāšanai ar chrōmu, chromēšanai. Cr ir trausls, nav ne kaļams, ne stiepjams. Skābēs, kas satur skābekli, chrōms pasīvējas, t. i. zaudē īpašību izspiest no skābes ūdeņradi un vispār skābēs vairs nešķīst. Pasīvais Cr stāvoklis izzūd, ja to ieslēdz elektriskā ķēdē kā katodu. Pasīvo Cr stāvokli izskaidro ar plānas oksīda kārtiņas rašanos uz metālu virsmas.

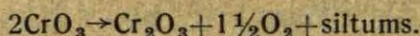
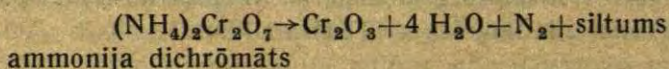
Chrōma savienojumus iegūst no chrōma dzelzs rūdas. To samaisa ar kalcija oksīdu (vislētākā stipra baze) un karsē gaisa skābeklī. Cr_2O_3 oksidējas par CrO_3 , kas ar CaO veido CaCrO_4 . Tas viegli šķīst ūdenī.



No iegūtā kalcija chrōmāta ražo visus citus chrōma savienojumus.

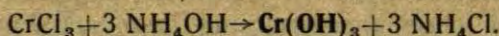
Ir pazīstamas trīs chrōma oksidācijas pakāpes: 1) zilivioletās divvērtīgās chrōmisālīs, piem., $\text{CrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; tās nav pastāvīgas; uz sūc skābeklī no gaisa un oksidējas; analitiskā praksē tām nav nozīmes; 2) trīs vērtīgā chrōma savienojumi, kas atvasināmi no amfoterā chrōmi-hidroksīda, $\text{Cr}(\text{OH})_3$: chrōmisālīs ar kationu Cr''' un chrōmīti ar anionu CrO_2' vai CrO_3''' ; 3) sešvērtīgā chrōma savienojumi: sāļi ar anionu CrO_4'' un $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ — chrōmāti un dichrōmāti.

241. §. Chrōma (III)-oksīds, chrōmioksīds, Cr_2O_3 , zaļā krāsā, ir vispastāvīgākais chrōma savienojums. To var iegūt no visiem chrōma savienojumiem ar gaistošām sastāvdaļām, ja tos karsē.

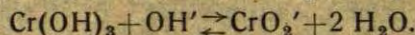
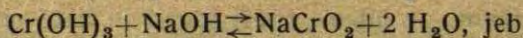
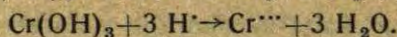
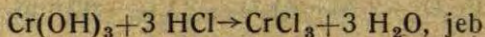


Cr_2O_3 nešķīst ūdenī, atšķaidītās skābēs un sārmos, bet to var izšķīdināt karstā kūpošā sērskābē. Tas kūst ļoti augstā temperatūrā, pie 1990° . Ja sakausē $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ar borskābi un kausējumu izvelk ar ūdeni, tad paliek pāri $2 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, ko lieto par zaļu krāsvielu (chrōma zaļā), Karstumā baziskā vidē Cr_2O_3 viegli oksidējas pat ar gaisa skābeklī.

Chrōma (III)-hidroksīds, chrōmihidroksīds, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, rodas, ja ūdenī izšķīdinātu chrōmisālī sadala ar sārmu vai NH_4OH .



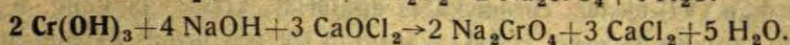
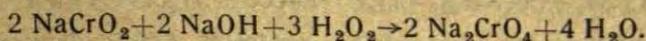
Tas ir netirā pelēkzilā krāsā. Gaisā zaudē ūdeni un pamazām pārvēršas par oksīdu. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ir amfoters: ar stiprām skābēm tas reaģē kā baze, ar stiprām bazēm kā skābe; pirmā gadījumā rodas chrōmisālīs, otrā chrōmīti.



Parastākās chrōmisālīs ir chlōrīds, $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, nitrāts, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, sulfāts, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, un ammonija chrōmialauns, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Visas tās ir zaļā vai zilā krāsā.

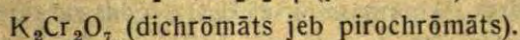
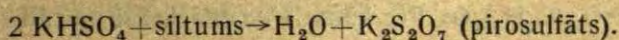
Chrōmīti ir spilgti zaļā krāsā. Tie nav pastāvīgi un karstā ūdenī pilnīgi hidrolizējas: atbrīvojas bāze un nogulsnējas $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Spēcīgi oksidētāji (ClO' , BrO' , MnO_4' , H_2O_2 , PbO_2) oksidē chrōmītus par dzelteniem chrōmātiem.

242. §. Chrōmāti un dichrōmāti. Baziskā vidē spilgti zaļie chrōmīti diezgan viegli oksidējas par dzelteniem chrōmātiem, sālim, kuŗu anions ir chrōmātiōns, CrO_4'' ; oksidējas arī chrōmihidroksids $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

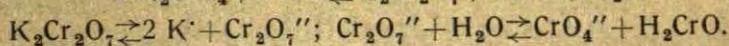
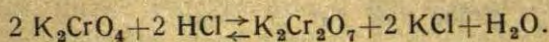


No koncentrētiem chrōmātu šķīdumiem kristalizējas normālie chrōmāti. Kalija un ammonija sālis kristalizējas bez ūdens: K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$; tās tad arī lieto visām analitiskām operācijām. Natrija sālis kristalizējas ar ūdeni: $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. (Gluži tāpat, ka atbilstošie sulfāti.) Ūdenī un etiķskābē nešķīst svina un barija chrōmāti, PbCrO_4 un BaCrO_4 , abi dzeltenā krāsā, un sudraba un vienvērtīgā dzīvsudraba chrōmāti, Ag_2CrO_4 un Hg_2CrO_4 , abi sarkanā krāsā.

Ja dzeltenu chrōmāta šķīdumu paskābina, tā nokrāsa kļūst oranžsarkana; jo stiprāk paskābina, jo tumšāka kļūst nokrāsa. No tādiem skābiem šķīdumiem kristalizējas oranžsarkanas sālis, dichrōmāti, kuŗu anions ir dichrōmatiōns, $\text{Cr}_2\text{O}_7''$. Parastākās sālis ir kalija un ammonija dichrōmāti, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ un $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ūdens šķīdumā dichrōmātiem ir skāba reakcija, tā tad tie pieder pie skābām sālim. Citos gadījumos skābās sālis vienmēr satur H' iōnu, piem., bisulfāts, KHSO_4 , bet pie dichrōmātiem šādas skābas sālis ar H' iōnu formulā nepastāv. Patiesībā dichrōmāti atbilst piro-sulfātiem, kas rodas, ja bisulfātus izkarsē; tādēļ daži autori tos sauc par p i r o c h r ō m ā t i e m.

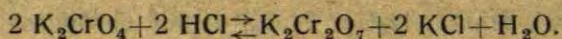


Skābā dichrōmātu reakcija ūdens šķīdumā rodas no tam, ka dichrōmāti pa daļai sašķēlas par chrōmātiem un chrōmskābi.

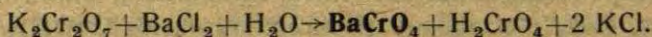


Ja šķīdumu neitrālizē ar sārmu, oranžsarkanā nokrāsa, kas pieder dichrōmātiōnam, pamazām izzūd, un parādās gaišdzeltenā chrōmāta nokrāsa; un otrādi: ja dzeltenu chrōmāta šķīdumu paskābina, tas kļūst oranžsar-

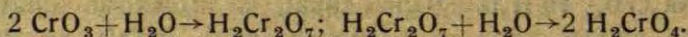
kans. Chrōmāti pastāv baziskā un neitrālā šķīdumā, dichrōmāti skābā šķīdumā.



Ar dažiem katiņiem dichrōmātiņš skābā šķīdumā reaģē kā chrōmatiņš, piem., ar Ba^{..} un Pb^{..} iņiem.



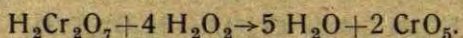
Chrōma (VI)-oksids, chrōmskābes anhidrids, CrO₃. – Ja konc. K₂Cr₂O₇ šķīdumu samaisa ar konc. H₂SO₄ skābi, tad izkristalizējas karminsarkanas adatas, kuŗu ķīmiskais sastāvs ir CrO₃. Šī viela ir ļoti higroskopiska. Ūdenī tā šķīst ar oranžsarkanu nokrāsu, kas rāda, ka šķīdumā ir dichrōmātiņš, resp. dichrōmskābe, H₂Cr₂O₇. Ja šķīdumu stipri atšķaida, tas pieņem dzeltenu nokrāsu: dichrōmskābe pārveidojas par chrōmskābi H₂CrO₄.



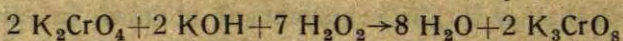
Ne chrōmskābi, ne dichrōmskābi iegūt bez ūdens nav izdevies. Brīvā veidā ir pazīstams tikai to anhidrids CrO₃.

Karstumā pie 200° CrO₃ kūst un vēl augstākā temperatūrā sadalās par Cr₂O₃ un O₂; šī reakcija norit strauji ar siltuma atdalīšanos. CrO₃ un dichrōmāti skābā šķīdumā ir spēcīgi oksidētāji. Dichrōmātiņš oksidē HCl, HBr un HJ par Cl₂, Br₂ un J₂. Skābā vidē HJ kvantitatīvi reducē CrO₄'' un Cr₂O₇'' par chrōmiņiņnu, Cr^{..}. Šo reakciju plaši lieto kvantitatīvā analizē.

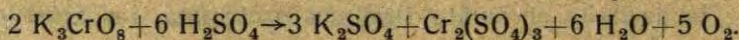
243. §. Peroksichrōmāti. Ja aukstam ar H₂SO₄ paskābinātam chrōmāti šķīdumam pielej H₂O₂, tad šķīdums dabū zilu nokrāsu: rodas zils, nepastāvīgs chrōma peroksids, CrO₅. Ja šķīdumam pielej ēteri un saskalo, tad zilais peroksids pāriet ēterī, kur tas labāk šķīst un veido molekulsavienojumu CrO₅·(C₂H₅)₂O. Pēc kāda laika zilā krāsa nozūd. Ja sārmainam K₂CrO₄ šķīdumam pielej H₂O₂, rodas sarkanbrūna nokrāsa; no šķīduma var izolēt sāli, sarkanu kalija peroksichrōmātu, K₃CrO₈. Ir arī zili peroksichrōmāti ar formulu Me₂Cr₂O₁₂. Tie rodas, ja uz konc. dichrōmāti šķīdumu zem 0° iedarbojas ar H₂O₂. Ūdens šķīdumā visi peroksichrōmāti, atdalidami skābeklī, reducējas: baziskā vidē par chrōmātu, CrO₄'', skābā vidē par Cr^{..} iņnu.



zils peroksids



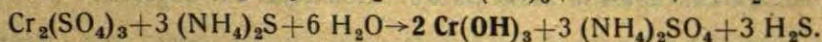
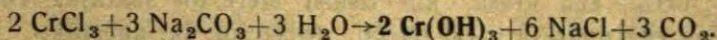
sarkans peroksichrōmāts



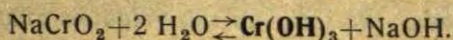
Rezultātā iznāk, ka H_2O_2 reducē $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ iōnu par $\text{Cr}^{''}$ iōnu; peroksichrōmāti rodas tikai kā nepastāvīgi starpprodukti.

244. §. Reakcijas. Trešās katiōnu grupas analīzes gaitā chrōms allaž ir kā trīsvērtīgs chrōmiiōns*), bet aniōna novārijumā tas var būt arī kā chrōmatiōns, ja analīzē ir dots chrōmāts vai dichrōmāts. Visas pierādīšanas reakcijas ir chrōmatiōna reakcijas.

1. NH_4OH , Na_2CO_3 un $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nogulsnē $\text{Cr}^{''}$ iōnu kā zilganpelēku hidroksidu. Sulfīds, Cr_2S_3 , ūdenim klātesot, nav pastāvīgs (74).



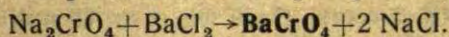
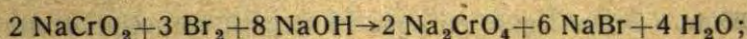
2. NaOH un KOH arī nogulsnē hidroksidu, bet tas izšķīst a u k s t ā reaģenta pārākumā kā spilgti zaļš chrōmits, NaCrO_2 . Ja šķīdumu uzvāra, chrōmits hidrolizējas, un atkal nogulsnējas hidroksīds.



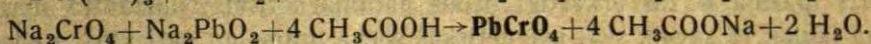
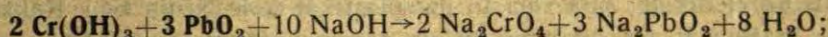
3. CH_3COONa un $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ar chrōmisālīm **nedod** nogulsnes ne aukstumā, ne karstumā (atšķirība no $\text{Fe}^{''}$ un $\text{Al}^{''}$). Bet ja kopā ar chrōmu atrodas **daudz** dzelzs, tad tā, nogulsnēdamās oksiacetāta veidā, aizrauj sev līdzī nogulsnēs arī visu chrōmu, un otrādi: ja šķīdumā ir maz dzelzs un daudz chrōma, tad hidrolizējoties tie abi nogulsnējas tikai pa daļai: chrōms aiztur dzelzi šķīdumā.

Chrōmiiōna, $\text{Cr}^{''}$, oksidēšana par chrōmatiōnu, $\text{CrO}_4^{''}$, un tā pierādīšana.

4*. Ar Br_2 -ūdeni. Izšķīdina $\text{Cr}(\text{OH})_3$ natrija sārmā un šķīdumam pieliek Br_2 -ūdeni, līdz kamēr šķīdums kļūst dzeltens. Viegla sildīšana veicina reakciju. Šķīdumu paskābina ar etiķskābi, uzvāra, lai aizdzītu Br_2 pārākumu. Reaģējot ar BaCl_2 , dabū dzeltenas nogulsnes. Br_2 -ūdens vietā par oksidētāju var lietot arī H_2O_2 .

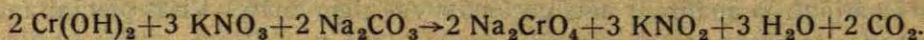


5*. Ar PbO_2 . Nogulsnes vai šķīdumu, kur meklējams chrōms, samaisa ar vienu naža galu svīna dioksīda, aplej ar NaOH . saskalo un uzvāra; kad atdzisis, filtrē. Filtrātā atrodas Na-chrōmāts un Na-plumbīts; ja to paskābina ar etiķskābi, izkrīt dzeltens Pb-chrōmāts.



*) Chrōmātus un dichrōmātus reducē II grupā sērūdeņradis un III grupā sēr-ammonijs.

6*. Ar $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Pirmanalīzi vai III katiōnu grupas nogulsnes (daļu) sakausē porcelāna tīģelī vai uz tīģeļa drumstalas ar $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Kad sakausējums atdzisis, to izšķīdina ūdenī un filtrē. Filtrātu paskābina ar etiķskābi un chrōmātu nogulsnē ar BaCl_2 .



7*. H_2O_2 . Šķīdumu, kuņā meklē CrO_4'' iōnu, paskābina ar atšķ. H_2SO_4 skābi, pielej H_2O_2 un dažus pilienus ētera un saskalo. Rodas chrōma peroksīds, CrO_5 , zilā krāsā, kas izšķīst eterī un sakrājas vīrsū. Pēc kāda laiciņa zilā nokrāsa atkal pazūd. Reakcijas sk. augstāk.

8. Mikroreakcija ar benzidīnu. Neitrālu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa paskābina ar pilienu 0,2 n etiķskābes, sasilda uz mikrodeģļa un iebīda pilienā pēc iespējas mazu kristalliņu benzidīna hidrochlōrīda, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, un novēro mikroskopā. Ja klāt ir CrO_4'' , tad ap kristalliņu rodas zila josla un sāk veidoties zilas kristallu adatiņas, kas saaug kopā par zvaigznītēm un kamoliņiem. Tveramais daudzums 0,01 γ Cr. Tikpat jūtīga ir arī makroreakcija (7*) ar H_2O_2 , sērskābi un ēteri.

9. Pērle zaļa.

Dzelzs (Ferrum). Fe = 55,84.

Kārtības skaitlis 26. Vērtība +II, +III, +VI. Īp. sv. 7,93; k. p. 1533°.

245. §. Dabā dzelzs sastopama kā magnētiskā dzelzs rūda, Fe_3O_4 , sarkanā dzelzs rūda, Fe_2O_3 , brūnā dzelzs rūda, $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, siderīts jeb dzelzs špats, FeCO_3 , pirīts, FeS_2 u. c. Brīvā veidā dzelzi atrod meteorītos. Pēc daudzuma dzelzs ieņem ceturto vietu zemes garozā, ap 5% no kopsvara.

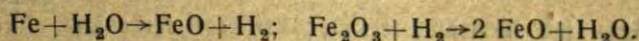
Iegūšana. Dzelzi iegūst milzīgos stāvceļos, reducējot dzelzs oksīdus ar CO un cietu oglekli (koku). Gadā iegūst ap 75 milj. tonnu.

Īpašības. Ķīmiski tīra dzelzs ir baltā kā sudrabs krāsā un diezgan mīksta. Ļoti smalkā sadalījumā tā aizdegas jau istabas temperatūrā (piroforiskā dzelzs). Lielos gabalos tā lēni oksidējas, s a r ū s, sevišķi tad, ja tā atrodas mitrā gaisā. No visiem kaļamiem metalliem dzelzs ir vissīkstākais un cietākais; šajā ziņā to pārspēj tikai retie Ni un Co. Rakturīga dzelzs īpašība ir tās ārkārtīgi lielais paramagnētisms: nostādīta magnētiskā laukā, tā savēl sevī magnētiskās spēka līnijas un pati kļūst uz laiku par magnētu; bet tiklīdz lauks izbeidzas, zūd arī dzelzs magnētiskās īpašības. Tādēļ dzelzi lieto par magnētu serdi dažādās elektriskās mašīnās.

Dzelzs šķīst visās stiprās skābēs un izspiež ūdeņradi vai savienojas ar skābes skābekli. Konc. HNO_3 skābe dzelzi pasivē, un tad tā vairs nešķīst.

246. §. Oksidi un hidroksidi.

Dzelzs (II)-oksids, ferroksids, FeO , ir melns. To iegūst, ja uz sasmalcinātu Fe iedarbojas ar ūdens tvaiku pie 600° , vai arī, ja karsē Fe_2O_3 ūdeņraža atmosfērā pie 300° .



Tas nekad nav pilnīgi tīrs un satur Fe vai Fe_3O_4 kā piemaisījumu.

Dzelzs (III)-oksids, ferrioksids, Fe_2O_3 , rodas, ja dzelzi sadedzina skābeklī vai ja stipri izkarsē $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Tas ir tumšsarkans, un to lieto par krāsvielu. Stipri izkarsēts, tas grūti šķīst skābēs.

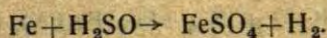
Dzelzs (II,III)-oksids, ferro-ferrioksids, Fe_3O_4 , ir FeO un Fe_2O_3 ķīmisks savienojums. Dabā tas sastopams kā magnētiskā dzelzs rūda. To var iegūt, ja pār sasmalcinātu dzelzi laiž ūdens tvaiku zem 570° , vai arī ja karsē Fe_2O_3 zem pamazināta spiediena pāri 1000° . Tas ir gandrīz melnā krāsā un ļoti izturīgs pret skābēm. Sakausētā veidā to lieto par elektrodu materiālu.

Dzelzs (II)-hidroksids, ferrohidroksids, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. To iegūst, ja tīru Fe^{2+} sāli sadala ar NaOH no gaisa skābekļa noslēgtā telpā (ūdeņraža atmosfērā). Tas ir baltš, kristallisks. Gaisa skābeklis to oksidē, un tad tas pieņem zaļganmelnu nokrāsu: nokrāsa rodas no $\text{Fe}(\text{OH})_2$ un $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ķīmiskas savienošanās. Tādēļ Fe^{2+} sālis, ja tās sadala ar sārmu gaisam klātesot, nogulsnē šādu zaļu melnu hidroksidu. Pilnīgi oksidējoties par $\text{Fe}(\text{OH})_3$, tas kļūst dzeltenbrūns.

Dzelzs (III)-hidroksids, ferrihidroksids, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, rodas, ja oksidē ferrohidroksidu, vai arī, ja sadala ar bāzi Fe^{3+} sālis. Tas ir dzeltenbrūnā krāsā. Gaisā tas zaudē ūdeni un pārvēršas par metahidroksidu, $\text{FeO}(\text{OH})$, bet karstumā zaudē visu ūdeni un pārvēršas par Fe_2O_3 . Ferrihidroksids kā arī Fe_2O_3 , mazā mērā ir amfoters: virs 800° tas sadala Na_2CO_3 , izspiežot CO_2 , un veido ferrītu, NaFeO_2 . Ūdeni ferrīti pilnīgi hidrolizējas.

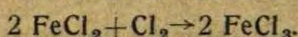
247. §. Sālis. Dzelzs veido divas sāļu rindas, kas atbilst divvērtīgai un trīsvērtīgai oksidācijas pakāpei; pirmās sauc par dzelzs (II)-sālim jeb *ferrosālim*, otrās par dzelzs (III)-sālim jeb *ferrisālim*.

Divvērtīgās jeb ferrosālis rodas, ja Fe metālu izšķīdina skābē.



Iegūto sāli, kas kristalizējas lielos zaļganbālos kristallos $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, sauc par ferrosulfātu (arī par dzelzs vitriolu). Līdzīgā kārtā no Fe un HCl skābes iegūst ferrochlōrīdu, $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Ferrosālis nav pastāvīgas; tās gaisā oksidējas, sevišķi, ja tās atrodas šķīdumā; šo sāļu šķīdumi mazā daudzumā vienmēr satur arī ferrisāli. Pastāvīgāka par citām ir kompleksā ammonijā ferrosulfāta sāls ar formulu $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mohr'a sāls). To lieto kvantitatīvā analizē. Plaši pazīstamo ferrosulfīdu, FeS, ko parasti sauc par sērdzelzi un lieto H₂S gāzes iegūšanai, pagatavo sakausējot ekvivalentos daudzumos dzelzi un sēru.

Trīsvērtīgās jeb ferrisālis iegūst, oksidējot ferrosālis skābā šķīdumā.

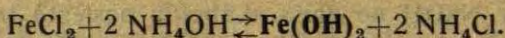


Pazīstamākās ir ferrichlōrīds, FeCl_3 , ferrisulfāts, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ammonija dzelzs alauns, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, u. c. Tās šķīst ūdenī ar iedzeltenu krāsu un stipri skābu reakciju, jo ir stipri hidrolizētas.

Kompleksas sālis dzelzs veido ar CN' iõnu; tādas ir kalija ferrocianīds, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, jeb dzeltenā asinssāls (155) un kalija ferricianīds, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, jeb sarkanā asinssāls (157). Te dzelzs atrodas kompleksā aniõnā.

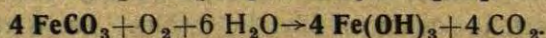
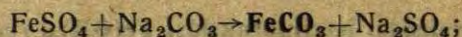
248. §. Ferroiõna, Fe^{••}, reakcijas.

1. NH_4OH nepilnīgi nogulsnē mainīgas krāsas (no Fe^{•••} iõna klātbūtes) hidroksīdu, kas no gaisa skābekļa pamazām kļūst zaļgani melns.



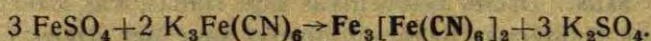
2. **NaOH un KOH** pilnīgi nogulsnē visu dzelzi kā hidroksīdu.

3. Na_2CO_3 nogulsnē baltu ferrokarbonātu. FeCO_3 , kas karstumā oksidējas ar gaisa skābekli un hidrolitiski saskaldās par CO₂ un ferrihidroksīdu.



4. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nogulsnē melnu ferrosulfīdu, FeS, kas viegli izķīst aukstā atšķ. HCl skābē.

5*. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ skābā šķīdumā nogulsnē tumšzilu ferroferricianīdu, t. s. Turnbulla zilumu.



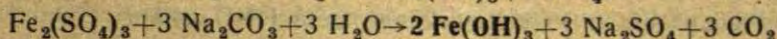
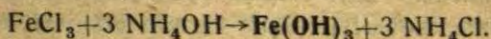
6. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ nogulsnē baltu (ja nav klāt arī Fe^{•••} iõna!) ferroferrocianīdu, kas ar gaisa skābekli oksidējas un kļūst zils.



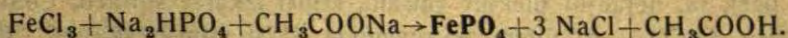
7. Oksidētāji Cl₂, Br₂, HNO₃ (karstumā) u. c. viegli oksidē divvērtīgās dzelzs savienojumus par trīsvērtīgiem.

Ferriõna, Fe⁺⁺⁺, reakcijas.

1*. NH₄OH, NaOH un Na₂CO₃ kvantitatīvi nogulsnē dzeltenbrūnu ferrihidroksidu.

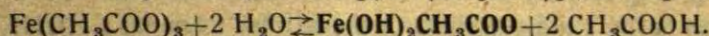
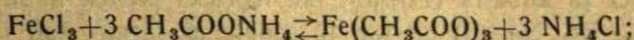


2. Na₂HPO₄ no etiķskābes šķīdumiem acetāta klātbūvē nogulsnē dzeltenbaltu ferrifosfātu, kas nešķīst etiķskābē, bet šķīst atšķ. HCl skābē.

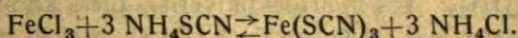


Ar šo reakciju atdala fosforskābi no II katiõnu grupas filtrāta. Natrija fosfāta un acetāta vietā var ņemt ammonija fosfātu un acetātu.

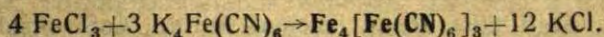
3*. Acetāti aukstumā dod sarkanbrūnu nokrāsu. Ja stipri atšķaidītu analīzi, kuņā atrodas daudz acetāta, vāra, kvantitatīvi nogulsnējas bazisks ferriacetāts (oksiacetāts).



4*. NH₄SCN vāji skābā šķīdumā dod sarkanu kā asins nokrāsu, kas pieder nedisociētām ferrirodanīdam (ļoti jūtīga reakcija).



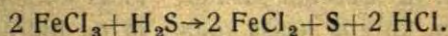
5*. K₄Fe(CN)₆ vāji skābā šķīdumā nogulsnē zilu ferriferrocianīdu, t. s. Berlīnes zilu m u.



6. K₃Fe(CN)₆ nogulsnes nerada; šķīdums kļūst brūns.

7. Ammonija sulfīds nogulsnē melnu ferrisulfīdu, Fe₂S₃, kas izšķīst aukstā atšķ. HCl skābē.

8. H₂S un citi reducētāji skābā šķīdumā reducē trīsvērtīgās ferrisālim par divvērtīgām ferrosālim.



Kobalts. Co = 58,94.

Kārtības skaitlis 27. Vērtība +II un +III. Īp. sv. 8,8; k. p. 1480°.

249. §. Dabā brīvā veidā kobaltu atrod tikai meteoritos. Galvenās rūdas ir smaltīts, CoAs₂, un kobaltīts, CoAsS. Kā piemaisījumu Co atrod visās niķeļa rūdās. Zemes garozā kobalts ir rets elements, turpretī meteoritos tā ir daudz.

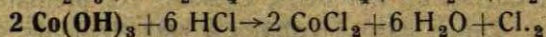
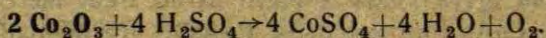
Iegūšana. Rūdas, kas satur kobalta arsenīdu un sulfīdu, apdedzina gaisa skābeklī un pārvērš par oksīdu. Oksīdu reducē ar oglekli par metālisku kobaltu.

Īpašības. Kobalts ir cietāks un sīkstāks nekā dzelzs. Gaisā, mitrumā un organiskās skābēs tas ir izturīgāks nekā niķelis, tādēļ ar kobaltu pārklāj augļu griežamos nažus. Ļoti smalkā sadalījumā kobalts gaisa skābeklī aizdegas (piroforiskais kobalts). Šķīst karstās atšķ. HCl un H_2SO_4 skābēs, izspiežot ūdeņradi, un karstā puskoncentrētā HNO_3 skābē.

Oksīdi un hidroksīdi. Savienojumos ar skābekli kobalts ir divvērtīgs un trīsvērtīgs. **Kobalta (II)-oksīds, kobaltoksīds, CoO ,** zaļganpelēkā krāsā paliek pāri, ja, neļaujot pieklūt gaisam, stipri izkarsē sulfātu, $CoSO_4$, vai karbonātu, $CoCO_3$. Ar ūdeni nesavienojas; šķīst stiprās skābēs. **Kobalta (II)-hidroksīds, kobaltohidroksīds, $Co(OH)_2$,** ir sarkanā krāsā; tas rodas, ja ūdeni izšķīdinātu Co^{++} sāli sadala ar sārmu, neļaujot pieklūt gaisa skābeklim. Kā starpprodukts te rodas zilās baziskas sāļi, piem. $Co(OH)Cl$, kas no sārma pārākuma sadalās. Gaisa skābeklis $Co(OH)_2$ pamazām oksidē, bet spēcīgi oksidētāji to pārvērš par brūnu kobalta (III)-hidroksīdu (kobaltihidroksīdu), **$Co(OH)_3$.** Bet ja kobalta (II)-sāļi jau iepriekš pieliek kādu spēcīgu oksidētāju, (Cl_2 , Br_2 , $NaOCl$) un tad to sadala ar sārmu, tad izkrit **melns nogulsnes**, kas satur vairāk skābekļa nekā atbilst formulai $Co(OH)_3$; tādēļ jādomā, ka te rodas, vēl kāds augstāks, nepastāvīgs oksīds. **Kobalta (III)-oksīdu, kobaltioksīdu, Co_2O_3 ,** iegūst, ja izkarsē nitrātu, $Co(NO_3)_2$, vai kobaltihidroksīdu, $Co(OH)_3$. Tas ir brūns pulveris. Lielā karstumā tas atskalda skābekli un pārvēršas par Co_3O_4 un CoO . Co_2O_3 nešķīst atšķaidītās skābēs, bet koncentrētās šķīst ar sadalīšanos.

Sāļi. Visas vienkāršās kobalta sāļi ir atvasinātas no **divvērtīgā** kobalta. Tās viegli šķīst ūdenī, izņemot sulfīdu, CoS , oksalātu, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, karbonātu, $CoCO_3$, un fosfātu. Visvairāk lietotās sāļi ir nitrāts, **$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,** kas istabas temperatūrā kristalizējas lielās sarkanās plāksnēs; sulfāts, **$CoSO_4 \cdot 7H_2O$,** kristalizējas sarkanās prizmās, un chlōrīds, **$CoCl_2 \cdot 6H_2O$,** arī sarkanās prizmās. Divvērtīgo sāļu raksturīga īpašība ir, ka koncentrētos šķīdumos tās ir zilās, atšķaidītos sarkanās. Krāsas pārmaiņa notiek arī, ja šķīdumu sasilda. Visas kobalta bezūdens sāļi ir zilās, tādēļ jāpieņem, ka zilā krāsa rodas, ja no hidrāta atskaldās ūdens. Pie divvērtīgām sāļim vēl jāmin kobaltosilikāts, **$CoSiO_3$,** ko lieto kā zilu krāsvielu **smalti** un kas ir zilā kobaltstikla sastāvdaļa.

Ja stiprās skābēs šķīdina kobaltihidroksīdu, $Co(OH)_3$, vai oksīdu, Co_2O_3 , tad tie šķīst ar sadalīšanos un veido **divvērtīgās** sāļi.



Vienkāršās trīsvērtīgā kobalta sāļi nav pastāvīgas.

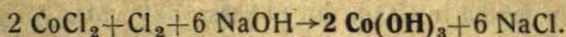
Kompleksās sālis. Ļoti viegli kobaltoiõns veido kompleksus ar NH_3 un H_2O molekulām un NO_2' un CN' iõniem. Visi šie kompleksi ir pastāvīgāki tad, ja centrālatoms ir trīsvērtīgs Co^{+++} iõns. Visas kompleksās kobalta sālis ar divvērtīgu Co^{++} centrālatomu ir nepastāvīgas: tās oksidējas jau ar gaisa skābekli un pārvēršas par kobaltisālīm. Analitiskā praksē vairāk pazīstami ir šādi kompleksi kobalta savienojumi: natrija (un kalija) kobaltinitrīts, $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, kompleksie kobalto- un kobalticianīdi, $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ un $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (kas atbilst ferro- un ferricianīdiem), kobaltoheksamminiõns, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$, kas rodas, kad Co^{++} sālīm pielej daudz ammonjaka, un kompleksais kobalto-tettrarodāniõns, $\text{Co}(\text{SCN})_4^{--}$.

250. §. Reakcijas.

1. NH_4OH nogulsnē zilu bazisku sāli, piem., $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$; nogulsnes nerodas, ja klāt ir daudz ammonija sāļu.

2. Alkaliu sārmi nogulsnē gaišsarkanu kobaltohidrosidu, $\text{Co}(\text{OH})_2$, kas ar gaisa skābekli oksidējas par brūnu kobaltihidroksidu, $\text{Co}(\text{OH})_3$.

3*. Oksidētāju Cl_2 , Br_2 klātbūtē alkaliu sārmi nogulsnē melnu hidr-oksidu, kuŗā galvenā sastāvdaļa ir $\text{Co}(\text{OH})_3$, bet kas satur arī augstākus oksidus.

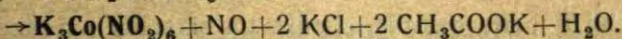
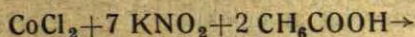
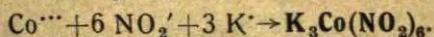
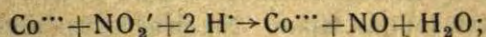


Tādu pašu reakciju dod arī Ni^{++} iõns.

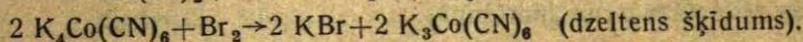
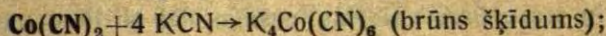
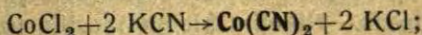
4. Na_2CO_3 nogulsnē bazisku sāli ar mainīgu sastāvu.

5. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nogulsnē melnu sulfīdu, CoS , kas nešķīst atšķaidītās skābēs.

6.* KNO_2 etiķskābā šķīdumā nogulsnē dzeltenu, kristallisku, kompleksu kalija kobaltinitrītu ar trīsvērtīgu kobaltu. Nogulsnes rodas pamazām; sākumā NO_2' iõns oksidē Co^{++} par Co^{+++} , kas tad veido kompleksu.



7. KCN nogulsnē sarkanbrūnu kobaltocianīdu, kas izšķīst reaģenta pārākumā un veido brūnu kompleksu kobaltocianīdu. Oksidētāji Cl_2 , Br_2 to oksidē par dzeltenu kobalticianīdu (ar trīsvērtīgu Co^{+++}), ko sārmi nesadala (atšķirībā no Ni).



9.* Konc. NH_4SCN dod ar kobaltosālim kompleksu savienojumu $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ zilā krāsā. Atšķaidīti Co^{++} šķīdumi no rodanīda zili nekļūst; bet ja pielej dažus pilienus amilalkohola un labi saskalo, tad kompleksais savienojums izšķīst amilalkoholā un pēdējais uzpeld virsū ar zilu krāsu.

Ja analizē kobalta ir maz, tad to iztvaicē sausu, rodanīdu uzlej sausam atlikumam un tad pielej amilalkoholu. Ļoti jūtīga reakcija.

10.* Mikroreakcija ar $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Reagentu pagatavo, izšķīdinot 3 g HgCl_2 un 3,3 g NH_4SCN 5 cm^3 -os ūdens. Šis ārkārtīgi koncentrētais šķīdums, arī mazā daudzumā (pilieniņš 1 mm^3 lielumā), ievadīts neitrālā vai vāji skābā analīzes pilienā, liek kristalizēties pat stipri atšķaidītos Co^{++} šķīdumos kompleksam dzīvsudraba-kobalta rodānīdam, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, kas savas intensīvi zilās krāsas dēļ mikroskopā viegli saskatāms. Kristalli rodas gan kā atsevišķas adatas, gan arī saauguši kopā, radiāli ap vienu centru. Ja analizē Co ir ļoti maz, tad ieteicams iztvaicēt analīzes pilienu sausu un reagentu vest sakarā ar sauso atlikumu. Šī reakcija ir ārkārtīgi jūtīga: tveramais daudzums 0,001 γ Co. Apgrieztā veidā tā der arī Hg pierādīšanai.

Arī citi divvērtīgie katiōni: Cu, Cd un Zn mēdz kristalizēties kopā ar Co; tad kristallu forma ir citāda un nokrāsa nav vairs spilgti zila. Arī Ni traucē. Tādēļ Co iepriekš nogulsnējams $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ veidā un nogulsnes izšķīdināmas 2 n HCl skābē.

11. Pērle zila.

Niķelis. Ni = 58,69.

Kārtības skaitlis 28. Vērtība II un III. Īp. sv. 9,04; k. p. 1450°.

251. §. Dabā galvenās niķeļa rūdas ir dzelzs-niķeļa olis, NiS. 2 FeS, ko atrod Kanadā, un minerāls garniērits, $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{H}_2\text{SiO}_4$, ko ved no Jaun-Kaledonijas salām. No tiem iegūst niķeļa gadā ap 48.000 tonnu.

Iegūst Ni metālu no oksīda, to reducējot ar oglekli.

Īpašības. Ni ir balts metāls, cietāks un sīkstāks par dzelzi, kaļams un stiepjams. Tas ir izturīgs pret gaisu un mitrumu, tādēļ dzelzs un citu metālu priekšmetus pārklāj ar niķeli, niķeli, lai tos pasargātu no korozijas. Niķelis šķīst visās stiprās skābēs; mazā daudzumā tas šķīst arī vājās organiskās skābēs, un tādēļ niķeļa traukos nevar vāriet skābus ēdienus; niķeļa sāļi ir indīgas. Ja niķeļa oksīdu reducē ar H_2 , tad dabū piroforisku niķeli, kas gaisā aizdegas. Niķelim piemīt īpašība uzsūkt ūdenradi un to atkal atdalīt in statu nascendi; šās īpašības dēļ Ni lieto par katalizatoru dažādās reducēšanās un hidrēšanās.

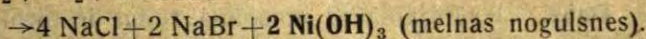
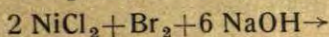
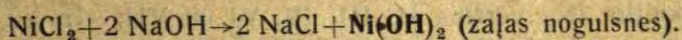
Oksīdi un hidroksīdi. Attiecībā pret skābekli Ni var būt divvērtīgs un trīsvērtīgs. **Niķeļa (II)-oksīdu, NiO**, dabū, ja izkarsē kādu Ni²⁺ sāli ar gaistošu aniōnu, piem. nitrātu vai karbonātu. NiO ir zaļš pulveris; viegli šķīst skābēs. Divvērtīgā Ni **hidroksīdu, Ni(OH)₂**, iegūst, ja ūdeni izšķīdinātu Ni²⁺ sāli sadala ar sārmu. Tas ir zaļā kā ābols krāsā un gaisā neoksidējas (atšķirība no Co(OH)₂); tikai ļoti spēcīgi oksidētāji, piem. ClO⁻ iōns, to spēj oksidēt. Ni(OH)₂ šķīst ammonjakā un veido kompleksu niķeļa tetramminkatiōnu, Ni(NH₃)₄²⁺, kas ir spilgtā zilā krāsā un atgādina atbilstošo vara katiōnu. Trīsvērtīgā niķeļa **hidroksīdu, Ni(OH)₃**, dabū, ja ūdeni izšķīdinātai niķeļa sālij pieliek oksidētāju un tad to sadala ar sārmu. Ni(OH)₃ ir melnā krāsā; tas satur vairāk skābekļa nekā atbilst formulai; to izkarsējot dabū oksīdu Ni₂O₃, arī melnā krāsā. Trīsvērtīgie niķeļa oksīds un hidroksīds neveido sāļis; tie šķīst tikai konc. skābēs, pie tam ar sadalīšanos, gluži tāpat kā atbilstošie kobalta savienojumi (249).

Visas niķeļa sāļis, vienkāršās un kompleksās, ir atvasinātas no divvērtīgā niķeļa; tikai oksīds un hidroksīds var būt arī trīsvērtīgi. Niķeļa sāļis kristalizējas ar ūdeni: sulfāts, NiSO₄ · 7 H₂O, nitrāts, Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O, chlōrīds, NiCl₂ · 6 H₂O. Ar kristallūdeni tās ir zaļā krāsā, un tādā pat krāsā ir šo sāļu šķīdumi ūdenī. Izkarsētas, bez kristallūdens Ni sāļis ir dzeltenas. Interesanta krāsu spēle iznāk, ja samaisa niķeļa sāls šķīdumu ar kobalta sāls šķīdumu: ja iōnu attiecība ir 3 Ni²⁺ pret 1 Co²⁺, tad šķīdums ir bez krāsas.

Sulfīds, NiS, ir melns. Tas nerodas skābā šķīdumā; bet ja tas ir radies baziskā šķīdumā, tad skābēs tas vairs nešķīst. Tāpat izturas arī kobalta sulfīds, CoS. Pietiekama izskaidrojuma šai parādībai vēl nav.

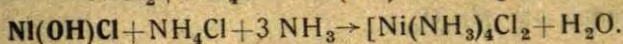
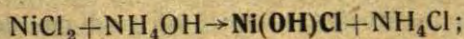
252. §. Reakcijas.

1. **Alkaliju sārmī** nogulsnē zaļu kā ābols niķelohidroksīdu; to var oksidēt par melnu niķelīhidroksīdu tikai ar ļoti spēcīgiem oksidētājiem (ClO⁻, BrO⁻, S₂O₈²⁻, bet ne H₂O₂).



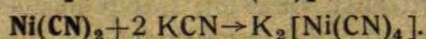
2. **Na₂CO₃** nogulsnē zaļu niķeļa karbonātu.

3*. **NH₄OH** nogulsnē zaļu bazisku sāli. Ammonija sāļu kļātbūtē nogulsnes var arī nerasties. Nogulsnes izšķīst reaģenta pārākumā ar zilu nokrāsu (līdzība ar Cu²⁺ iōnu) kā kompleksa niķeļa tetramminsāls.

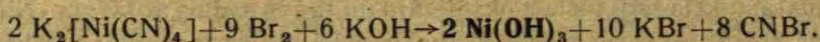


4. **Ammonija sulfīds** nogulsnē melnu sulfīdu, NiS, kas nešķīst atšķ. skābēs.

5*. **KCN** nogulsnē gaišzaļu cianīdu, kas izšķīst reaģenta pārākumā kā kompleks kalija niķeļa cianīds.



Ja pieliek šķīdumam NaOH vai KOH un daudz Br₂-ūdens, tad kompleksais cianīds sadalās, un izkrīt melns niķelīdihidroksīds.



Reakcija neizdodas, ja sākumā analīzei pielej daudz lieka cianīda, jo tas reducē Br₂-ūdeni. Citādi šī reakcija ir ļoti jūtīga un ar to var atrast niķeli, kobaltam klātesot.

6*. **Dimetilglioksims**. Ja pie vāji baziskā analīzes šķīduma pieliek dažus kristallīgus dimetilglioksīma un uzvāra, tad niķeļa klātbūtē rodas gaišsarkanais nogulsnes, Ni(C₄H₇N₂O₂)₂.

Kobalta sāļi dod ar dimetilglioksīmu brūnu šķīdumu. Ja klāt ir ļoti daudz kobalta un maz niķeļa, tad ir ieteicams iepriekš nogulsnēt kobaltu kā K₃Co(NO₂)₆ un tad meklēt niķeli.

7. **Mikroreakcija ar dimetilglioksīmu**. Vāji amoniakālu vai etiķskābu analīzes pilienu uz priekšmeta stikla sasilda uz mikrodegļa, ieliek tanī mazu kristallīgu dimetilglioksīma un novēro mikroskopā: gaišsarkanais adata ap dimetilglioksīma kristallīgu rodas, tikai ļoti atšķaidītos (<0,06%) Ni⁺⁺ šķīdumos; koncentrātākos parādās sarkani plankumi un joslas. Ja klāt ir daudz Co⁺⁺, tad ieteicams to iepriekš atdalīt kalija kobaltinitrīta veidā. Tveramais daudzums 0,01 g Ni⁺⁺.

Mangāns. Mn = 54,93.

Kārtības skaitlis 25. Vērtība II, III, IV, VI un VII. Īp. sv, 7,03; k. p. 1260°.

253. §. **Dabā**. Ievērojamākās mangāna rūdas ir piroluzīts, MnO₂, braunīts, Mn₂O₂, manganīts, Mn₂O₃·H₂O, hausmanīts, Mn₃O₄ un mangāna špats, MnCO₃. Gadā izmanto ap 3.000.000 tonnu rūdas.

Iegūšana. Tiru mangānu iegūst ar termīta paņēmieni, reducējot Mn₃O₄ ar alumīniju (238).

Īpašības. Mn metāls ir tērauda pelēkumā, ļoti ciets un trausls. Mazliet paaugstinātā temperatūrā tas izspiež ūdeņradi no ūdens; šķīst visās skābēs. Gaisā sadeg par Mn₃O₄.

Oksīdi. Mangānam ir daudz oksīdu: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 un Mn_2O_7 ; bez tam vēl maisīts oksīds $Mn_3O_4 = MnO_2 \cdot 2 MnO$. Divvērtīgā un trīsvērtīgā mangāna oksīdi ir baziski, pārējie divi MnO_2 un Mn_2O_7 skābi. Gandrīz visas sāļi, kur Mn ir katiōns, ir atvasinātas no divvērtīgā oksīda.

254. §. Divvērtīgā mangāna savienojumi.

Mangāna (II)-oksīds, mangānooksīds, MnO ; to iegūst, ja kādu augstāku Mn oksīdu reducē ar ūdeņradi sarkanās kvēles temperatūrā. Tas ir zaļpelēks pulveris; viegli šķīst skābē; ar ūdeni nesavienojas.

Hidroksīds, $Mn(OH)_2$, rodas kā baltas nogulsnes, ja kādu mangāna (II)-sāli sadala ar sārmu, nosargājot to no skābekļa pieklūšanas. Gaisā nogulsnes ātri oksidējas par brūnu mangānihidroksīdu, $Mn(OH)_3$.

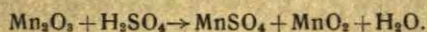
Mangāna (II)-sāļi, mangānosāļi iegūst no dabiskajām rūdām, šķīdinot tās skābēs kopā ar kādu reducētāju, piem. skābeņskābi.



Sāļi cietā veidā un arī šķīdumā ir iesārtā krāsā. Šo sāļu katiōns, divvērtīgais mangānoiōns skābā vidē ir visstabilākais mangāna iōns; tādēļ arī divvērtīgās sāļi ir pastāvīgas ūdens šķīdumā, jo šķīduma reakcija no hidrolīzes ir vāji skāba. Parastākās sāļi ir sulfāts, $MnSO_4 \cdot 5 H_2O$, chlōrīds, $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$, nitrāts, $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Visas tās šķīst ūdenī. Ūdenī nešķīst mangāna borāts, karbonāts, fosfāts, oksalāts un sulfīds; bet šīs sāļi šķīst skābēs.

255. §. Trīsvērtīgā mangāna savienojumi.

Mangāna (III)-oksīds, mangānioksīds, Mn_2O_3 . To iegūst kā brūnu pulveri, ja mangāna dioksīdu izkarsē skābekļa atmosfērā, pie kam atdalās skābeklis. Dabā tas sastopams kā minerāls braunīts. Skābēs tas šķīst tikai daļai, ar disproporcionēšanos: viena daļa reducējas par divvērtīgu, tā izšķīst; otrā daļa oksidējas par četrvērtīgu, tā paliek pāri.

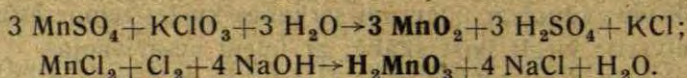


Ja Mn_2O_3 gaisā stipri karsē, tas zaudē vēl skābekli un pārvēršas par Mn_3O_4 ; šis pēdējais ir $2 MnO$ un MnO ķīmiskais savienojums. Trīsvērtīgais hidroksīds $MnO(OH)$ dabā ir sastopams kā minerāls mangānīts.

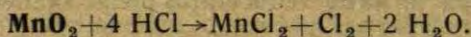
Trīsvērtīgās mangāni sāļi ir brūnā vai violetā krāsā. Tās nav pastāvīgas. Ūdens šķīdumos tās disproporcionējas par divvērtīgām mangānosālīm un četrvērtīgo oksīdu MnO_2 . Šīs sāļi ir pastāvīgas tikai tad, ja trīsvērtīgais mangāniōns Mn^{+++} ir saistīts pie trīsvērtīga aniōna, piem., mangāni fosfāts, $MnPO_4 \cdot 2 H_2O$, violetā krāsā, vai arī kompleksā savienojumā, piem., kā kompleksais kalija mangānicianīds, $K_3Mn(CN)_6$. Trīsvērtīgā mangāna violetā nokrāsā ir ļoti jūtīga reakcija uz mangānu boraka vai fosfāta pērlē oksidējošā liesmā.

Četrvērtīgā mangāna savienojumi.

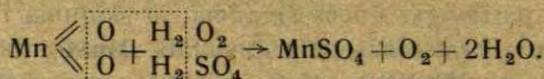
256. §. Sālis, kur mangāns būtu kā četrvērtīgs katiōns, nav pazīstams. Pazīstams ir tikai dioksids, MnO_2 , kas dabā ir sastopams kā minerāls piroluzīts. Laboratorijā to var iegūt, ja divvērtīgās mangānosālis karstā konc. HNO_3 skābē oksidē ar $KClO_3$, vai arī neitrālā vai baziskā vidē tās oksidē ar Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 u. c. Baziskā vidē rodas hidrāts, H_2MnO_3 , t. i. $MnO_2 \cdot H_2O$.



Mangāna dioksids nešķīst atšķaidītās skābēs. Konc. HCl skābē tas šķīst ar Cl_2 atdalīšanos un reducējas par divvērtīgu mangānochlōrīdu. Tādēļ to bieži lieto chlōra iegūšanai laboratorijas vajadzībām.

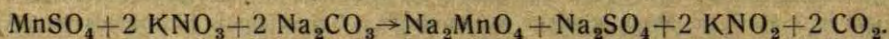


Skābā vidē MnO_2 ir spēcīgs oksidētājs. Tas oksidē skābeņskābi par $H_2O + CO_2$, HCl par Cl_2 un H_2O_2 par brīvu skābekli O_2 .



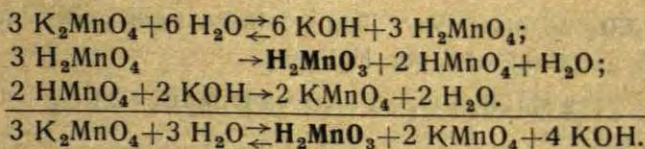
Mangāndioksida hidrāts ir vāja skābe, mangānpaskābe, H_2MnO_3 . Tā skābās īpašības parādās tai apstākļi, ka nogulsnēdamies no šķīdumiem tas vienmēr rauj sev līdzī vienvērtīgos un divvērtīgos katiōnus. Ir pazīstami arī savienojumi $CaMnO_3$, $BaMnO_3$ u. c.

257. §. Sešvērtīgā mangāna savienojumi ir mangānāti ar aniōnu MnO_4'' . Mangānātiōns ir spilgtā zaļā krāsā. Mangānāts rodas, ja kādu mangāna savienojumu b a z i s k ā v i d ē karsē gaisam klātesot, vēl ātrāk, ja klāt ir kāds oksidētājs.



Mangānāti ir pastāvīgi tikai baziskā vidē. Skābā vidē tie sadalās, disproporcionējoties par četrvērtīgā mangāna dioksīdu (mangānpaskābi) un permangānātu, kur Mn ir septiņvērtīgs. Zaļā mangānātiōna nokrāsa, kas labi saredzama visniecīgākā daudzumā, ir ļoti jūtīga reakcija uz mangānu, jo visi mangāna savienojumi, ja tos baziskā vidē karsē kopā ar oksidētāju, pārvēršas par mangānātu.

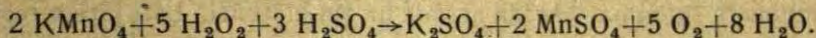
Ūdens šķīdumā mangānāti diezgan stipri hidrolizējas: hidrolītiski atbrīvotā mangānskābe tūlīt sadalās (disproporcionējas) par mangānpaskābi un mangānpārskābi; pēdējā ir pastāvīgāka.



Atbrīvotā baze, KOH, ierobežo sadalīšanās procesu, jo tā aizkavē hidrolīzi; bez tam baziskā vidē pastāvīgs ir arī mangānāts. Ja šķīdumu paskābina, šie kavēkli zūd, un reakcija pilnīgi norit no kreisās puses uz labo, līdz kamēr viss mangānāts ir sadalījies: zaļās mangānāta krāsas vietā stājas sarkanvioletā permangānāta nokrāsa, un rodas nogulsnes H_2MnO_3 .

Septiņvērtīgā mangāna savienojumi.

258. §. Mangānpārskābe, HMnO_4 , un permangānāti ir raksturīgā sarkanvioletā nokrāsā. Nokrāsa pieder permangānātiōnam MnO_4' , kur Mn ir septiņvērtīgs. Permangānātus iegūst, oksidējot mangānātus ar Cl_2 ; tie rodas arī, ja mangānāti skābā vidē disproporcionējas. Parastā sāls ir kalija permangānāts, KMnO_4 , ko lieto analītiskās reakcijās kā ārkārtīgi spēcīgu oksidētāju. Permangānāta šķīdumu nevar filtrēt caur papīra filtru, jo papīrs to reducē, sevišķi baziskā šķīdumā, par zaļu mangānātu. Skābā šķīdumā permangānāts oksidē arī H_2O_2 par brīvu O_2 .



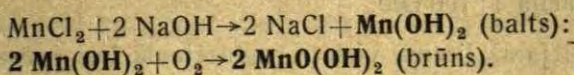
Ūdens šķīdumā ir pazīstama arī pati mangānpārskābe, HMnO_4 . To var sakoncentrēt līdz 20%-īgam šķīdumam, tad tā sāk sadalīties par brīvu skābekli un mangānpaskābi, H_2MnO_3 . Arī atšķaidītos šķīdumos tā pazūd sadalās.

Raksturīgā permangānātiōna nokrāsa ir ļoti jūtīga reakcija uz mangāna savienojumiem.

Mangāna (VII)-oksīds, heptoksīds, Mn_2O_7 , ir mangānpārskābes anhidrīds. Tas atbrīvojas kā tumšs šķidrums ar metālisku nokrāsu, ja sasmalcinātu kalija permangānātu aplej ar konc. sērskābi. Mazliet paaugstinātā temperatūrā tas atdala violetus garaiņus un ožona smaku: tas sadalās par MnO_2 un O_3 . Terpentīnā samērcēta vate aizdegas, ja to tuvina šķīdumam. Ar ūdeni mangānheptoksīds veido atkal mangānpārskābi.

259. Reakcijas.

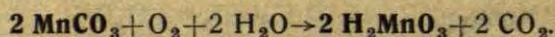
1. Alkaliļu sārmī nogulsnē mangānoiōnu, Mn^{++} , kā baltu mangānohidroksīdu, kas ar gaisa skābekli oksidējas par brūnu mangānihidroksīdu.



Oksidētāji Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 to oksidē par tumšbrūnu (melnu) mangānpaskābi.



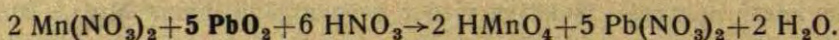
2. Na_2CO_3 nogulsnē Mn^{++} iōnu kā baltu karbonātu. Karstumā tas oksidējas ar gaisa skābekli par H_2MnO_3 .



3. NH_4OH nepilnīgi nogulsnē Mn^{++} iōnu kā baltu mangānohidroksidu; ja klāt ir daudz amonija sāļu, nogulsnes nerodas. Bet ja analīzei piekļūst gaisa skābeklis, pamazām izkrit brūnais mangānihidroksids.

4. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nogulsnē mangānosulfīdu, MnS , miesas krāsā, dažreiz arī gaišzaļā krāsā. Sulfīds viegli izšķīst atšķaidītās skābēs, arī etiķskābē.

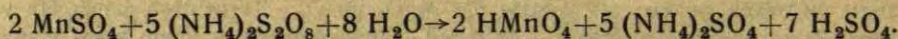
5*. Svina dioksīds, PbO_2 , verdošā konc. HNO_3 skābē oksidē visus mangāna savienojumus par mangānpārskābi sarkanvioletā krāsā. Daudz Cl' , Br' un J' šo reakciju traucē.



Reakcija neizdodas arī tad, ja analizējamā viela ir MnO_2 , kas nešķīst HNO_3 skābē. Tādā gadījumā analīzi izšķīdina atšķ. HNO_3 skābē, pieliekot mazu kristallīnu skābeņskābes un tad no šā šķīduma ņem 1—2 cm^3 un sajauc ar 3—4 cm^3 konc. HNO_3 skābes. PbO_2 ņem vienu naža galu. Pēc uzvārīšanas maisījumu atšķaida ar ūdeni un gaida, lai PbO_2 nostājas dibenā. Sarkanvioleta šķīduma nokrāsa norāda uz Mn klātbūti. Ļoti jūtīga reakcija.

6*. Visi mangāna savienojumi, ja tos sakausē ar sodu un salpetri, oksidējas par mangānātu, Na_2MnO_4 , tumšzaļā krāsā. Ja sakausējumu izvelk ar ūdeni un šķīdumu paskābina ar etiķskābi, zaļā nokrāsa pazūd un parādās sarkanvioletā permangānāta nokrāsa. Reakcijas sk. augstāk

7. Mikroreakcija ar persulfātu. Istabas temperatūrā Mn^{++} sālis ar persulfātu nereaģē, paaugstinātā temperatūrā nogulsnējas MnO_2 . Bet ja ir klāt mazā daudzumā Ag' iōns, kas reakciju katalizē, tad rodas mangānpārskābe, HMnO_4 , kas ar savu sarkanvioleto nokrāsu saskatāma vismazākā daudzumā.



Reakciju izdara porcelāna tiģelī. Vāji skābu analīzes pilienu, kas satur Cl' un Br' , sajauc ar pilienu 1%-īga AgNO_3 , maisījumam pieber vienu naža galu amonija vai kalija persulfāta un viegli uzsilda uz mikrodegļa; sarkanvioleta nokrāsa norāda uz Mn . Tverjamais daudzums 0,2 γ Mn , robežkoncentrācija 1:100 000.

8. Pērle oksidējamā liesmā violeta, reducējamā bez krāsas.

Cinks. Zn = 65,38.

Kārtības skaitlis 30. Vērtība II. Īp. sv. 7,1; k. p. 419°; v. p. 918°.

260. §. Dabā cinka savienojumi ir minerāli cinka māns, ZnS, galmejs, ZnCO₃, u. c.

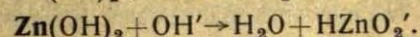
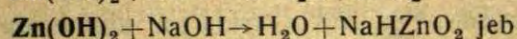
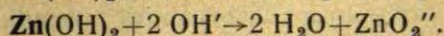
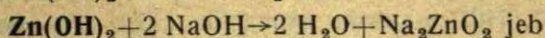
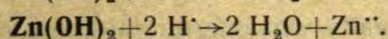
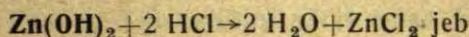
Iegūst metallisku cinku, reducējot cinka oksidu ar oglekli slēgtā ceplī pie 1200°. Reducētais cinks tādā temperatūrā ir gāzveidīgā stāvoklī; to ievada vēsākā telpā, kur nav skābekļa un kur tas zem 900° kļūst šķidr. Ja garaiņus ātri atdzesē, dabū t. s. cinka putekļus, ko lieto par spēcīgu reducētāju. Ļoti tiru cinku iegūst, ja elektrolitiski sadala cinka sulfātu, ZnSO₄, ūdens šķīdumā. Gadā iegūst ap 1.500.000 tonnu cinka.

Īpašības. Cinks ir zilganbalts metāls; istabas temperatūrā tas ir diezgan trausls; pie 150° to var velmēt par skārdu, bet pie 200° tas atkal ir trausls un to var saberzt par pulveri. Šķīst visās skābēs un arī alkalija sārmos, izspiežot ūdeņradi.

Visos savienojumos cinks ir divvērtīgs. Tas veido katiōnu Zn⁺⁺ un aniōnu ZnO₂^{''}, ko sauc par cinkātiōnu. Cinkiōns, Zn⁺⁺, ar NH₃ spēj veidot kompleksus tetrammin- un heksammincinkiōnus, [Zn(NH₃)₄]⁺⁺ un [Zn(NH₃)₆]⁺⁺.

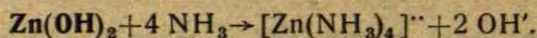
Oksids un hidroksids. Rūpniecībā cinka oksidu, ZnO, iegūst, sadzinot cinka garaiņus ar gaisa skābekli; tad rodas ļoti smalks, balts pulveris, ko sauc par cinka baltumu un lieto par baltu krāsvielu. Cinka oksids ūdeni nepievieno. Tas šķīst visās stiprās un vidējās skābēs un veido sālis.

Hidroksidu, Zn(OH)₂, dabū, ja ūdeni izšķīdinātu cinka sāli sadala ar sārmu. Hidroksids viegli atdala ūdeni un pārvēršas par oksidu. Zn(OH)₂ ir amfoters: šķīst skābēs un veido cinka sālis ar katiōnu Zn⁺⁺, un šķīst arī alkaliju sārmos un veido **cinkātus** ar aniōnu ZnO₂^{''}.

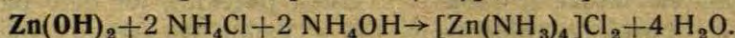
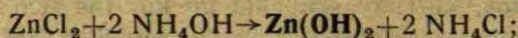


Cinkāti var rasties arī ar citām bazēm, kas ūdenī nešķīst. Tos iegūst karsējot cinka oksidu kopā ar bazi. Tāds ir Rimaņa zaļums, CoO · 2ZnO, ko lieto par zaļu krāsvielu; analītiskā praksē to izmanto kā reakciju cinka pierādīšanai.

Cinka hidroksids šķīst arī amonija hidroksidā; bet tad nerodas vis cinkāts, bet kompleks cinka tetramminiōns (arī heksamminiōns).



Tādi kompleksi cinka tetramminiōni rodas arī tad, ja ūdenī izšķīdinātām cinka sālim pielej amonija hidroksidu pārākumā, līdz kamēr sākumā izkritušās nogulsnes atkal izšķīst.



Sālis iegūst, šķīdinot cinka oksidu, ZnO, skābēs. Ūdenī šķīst sulfāts, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (to sauc arī par cinka vitriolu), chlōrīds, $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, nitrāts, $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, acetāts, $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ u. c. Ūdenī nešķīst karbonāts, fosfāts, oksalāts, sulfīds. Cinka sulfīds, ZnS (baltā krāsā), nešķīst arī etiķskābē. Stiprās minerālskābēs nešķīst arī cinka ferrocianīds, $\text{Zn}_2\text{Fe(CN)}_6$.

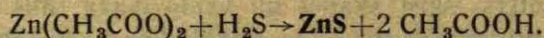
261. §. Reakcijas.

1. **Alkaliju sārmī** nogulsnē baltu želatīnveidīgu hidroksidu, Zn(OH)_2 , kas izšķīst reaģenta pārākumā kā cinkāts. Reakcijas sk. augstāk.

2. **NH_4OH** nepilnīgi nogulsnē hidroksidu, kas šķīst reaģenta pārākumā kā kompleksa cinka tetramminsāls. Reakcijas sk. augstāk.

3. **Na_2CO_3** nogulsnē bazisku karbonātu ar mainīgu sastāvu.

4*. **Sērūdeņradis** no neitrāliem un vāji skābiem šķīdumiem nogulsnē baltu cinka sulfīdu, kas šķīst stiprās minerālskābēs, bet nešķīst etiķskābē.



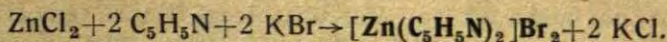
5. **$(\text{NH}_4)_2\text{S}$** nogulsnē baltu cinka sulfīdu.

6*. **$\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$** nogulsnē baltu cinka ferrocianīdu, kas nešķīst atšķ. HCl skābē. Konc. HCl nogulsnes pamazām kļūst zilās no ferrocianīda sadalīšanās.

7*. **Rinmaņa zaļums.** Ja cinka oksidu vai hidroksidu saslapina ar atšķ. $\text{Co(NO}_3)_2$ šķīdumu un izkarsē sarkanās kvēles temperatūrā (porcelāna tīģelī vai uz Pt stiepuļes), tad pāri paliek zaļa masa, kobalta cinkāts, $\text{CoO} \cdot 2 \text{ZnO}$.

8. **Mikroreakcija ar piridīnu un bromīdu vai rodanīdu.** Siltam vāji skābam analīzes pilienam uz priekšmeta stikliņa piejauc mazu pilieniņu piridīna, malā ieliek mazu KBr vai NH_4SCN kristalliņu un novēro mikrosko-

pā. Ja ir klāt Zn^{2+} , tad kristalizējas bromīds resp. rodanīds ar kompleksu cinka-piridīna katiōnu.



No koncentrētiem Zn^{2+} šķīdumiem sākumā izkrīt ļoti sīkas kristallu adatiņas, bet vēlāk izaug lielāki spalvveidīgi kristalli; no atšķaidītiem rodas taisnas, vienkāršas prizmas. Tveramais daudzums ar bromīdu 1 γ , ar rodanīdu 0,1 γ Zn^{2+} .

Līdzīgu reakciju dod arī Cd^{2+} , bet ar SCN^- vēl arī Cu^{2+} .

Svins (Plumbum). Pb = 207,2.

Kārtības skaitlis 82. Vērtība II un IV. Īp. sv. 11,4; k. p. 327°.

262. §. Dabā svins sastopams savienojumā ar sēru kā minerāls galenīts, PbS .

Iegūšana. Galenītu apdedzina gaisā; tas oksidējas par oksīdu, PbO , pēdējo reducē ar oglekli par metālu.

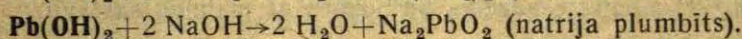
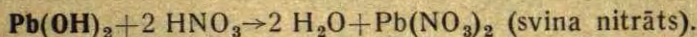
Īpašības. Svins ir zilganpelēks metāls. Istabas temperatūrā tas ir mīksts viegli griežams un plastisks; no tā var izspiest caurules, plates, dažādas figūras. Svaigs griezums gaisā ātri oksidējas un kļūst blāvs. Svins viegli šķīst karstā atšķ. HNO_3 skābē.

Svinam ir divas oksidācijas pakāpes: divvērtīgā un četrvērtīgā. Lielākā daļa svina savienojumu pieder pie divvērtīgiem. Visi svina savienojumi ir indīgi.

263. §. Divvērtīgā svina savienojumi.

Svina (II)-oksīds, plumbooksīds, PbO , ir dzeltenā vai iesarkanā krāsā. Tas rodas, ja svinu sadedzina gaisa skābeklī. No tā iegūst visus citus svina savienojumus. Tas šķīst visās stiprās un vidējās skābēs. PbO neuzņem ūdeni.

Svina (II)-hidroksīds, plumbohidroksīds, $Pb(OH)_2$, rodas, ja ūdeni izšķīdinātu svina sāli sadala ar alkaliju sārmu. Tas ir baltā krāsā: gaisā stāvot, tas pamazām zaudē ūdeni un pārvēršas par oksīdu, PbO . Svina hidroksīds ir amfoters; tas šķīst skābēs un veido sāli ar katiōnu Pb^{2+} ; tas šķīst arī sārmos un veido **plumbītus**, sālis, kur aniōns ir PbO_2^{2-} , plumbītiōns.

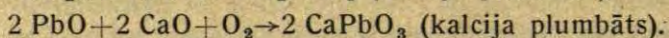
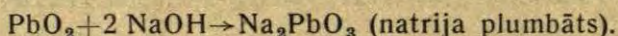


Baziskais raksturs svina hidroksidā tomēr ir lielā pārsvarā pār skābo.

Divvērtīgā svina sālis, plumbosālis. Parastākās svina sālis ir nitrāts, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, un acetāts $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; pēdējam ir saldēna garža, tādēļ to sauc arī par svina cukuru. Maz šķīst ūdenī istabas temperatūrā chlōrīds, PbCl_2 (1,1%), bromīds, PbBr_2 (1%), un jōdīds, PbJ_2 (0,1%); karstā ūdenī tie šķīst 3—4 reiz vairāk. Nešķīst ūdenī sulfāts, PbSO_4 , chrōmāts, PbCrO_4 , fosfāts, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, oksalāts, PbC_2O_4 , sulfīts, PbSO_3 , karbonāts, PbCO_3 , un sulfīds, PbS . Bazisko karbonātu, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, sauc par svina baltumu un lieto par krāsvielu. Atšķaidītās skābēs nešķīst svina sulfāts un sulfīds, bet tie šķīst konc. HCl skābē. Visas svina sālis, izņemot PbS , šķīst alkaliju sārmos, pie kam šķīdumā veidojas plumbīts, un ammonija tartrātā $+\text{NH}_4\text{OH}$; pēdējā gadījumā veidojas bazisks svina tartrāta komplekss. Svina sālis šķīst arī etiķskābā ammonijā.

Četrvērtīgā svina savienojumi.

264. §. Svina (IV)-oksīds, svina dioksīds, PbO_2 , ir tumšbrūns pulveris. To iegūst, oksidējot svina sālis ar hipochlōrītu (192) vai elektrolītiski — pie anoda. Svina dioksīds pieder pie vispēcīgākiem oksidētājiem; konc. HNO_3 skābes šķīdumā tas oksidē mangāna savienojumus par mangānpārskābi (259); baziskā vidē tas oksidē chrōmitus par chrōmātiem. PbO_2 ir skābs oksīds; tas nešķīst skābēs un neveido sālis ar četrvērtīgu svina katiōnu. Arī sārmos tas šķīst grūti, daudz grūtāk nekā $\text{Pb}(\text{OH})_2$, bet koncentrētā NaOH un KOH nelielā daudzumā tas šķīst un veido **plumbātus**. Vieglāk ir iegūt plumbātus, ja sakausē bazi ar PbO_2 vai PbO , gaisa skābeklim klātesot.



Plumbātus atvasina no hipotētiskās svinskābes, H_2PbO_3 , un ortosvinskābes, H_4PbO_4 , jeb $\text{Pb}(\text{OH})_4$; abas skābes nav pazīstamas, bet tām atbilstošie plumbāti ir iegūstami. Par ortoplumbātu uzskata miniju, Pb_3O_4 , sarkanu krāsvielu, ko iegūst, oksidējot PbO ar gaisa skābekli pie 500° : Pb_2PbO_4 . Plumbātos svins ir aniōnu PbO_3'' un PbO_4'''' sastāvā. Ūdenī šķīst tikai Na- un K-plumbāti; ūdens šķīdumā tie hidrolītiski saskaldās.

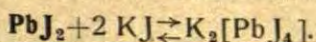
265. §. Reakcijas.

1. Alkaliju sārmi nogulsnē baltu svina hidroksīdu, kas šķīst sārma pārākumā kā plumbīts. Reakc. sk. augstāk.

2. Na_2CO_3 nogulsnē bazisku karbonātu ar mainīgu sastāvu.

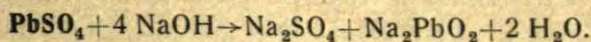
3. HCl skābe un chlōrīdi nogulsnē baltu PbCl_2 , kas izšķīst karstā ūdenī. Kad ūdens atdziest, PbCl_2 kristalizējas baltās adatās.

4.* **KJ** nogulsnē dzeltenu **PbJ₂**, kas izšķīst KJ pārkumā un veido kompleksu kalija jodīdu, kas ir bez krāsas.

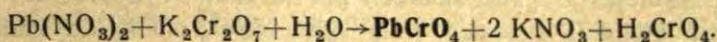


Ja šķīdumu atšķaida ar ūdeni, komplekss disociējās, un atkal izkrīt dzeltens svina jodīds.

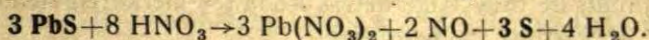
5.* **H₂SO₄** un **sulfāti** nogulsnē baltu svina sulfātu, kas nešķīst atšķaidītās minerālskābēs, bet šķīst konc. HCl skābē un konc. NaOH sārma; pēdējā gadījumā šķīdumā veidojas plumbīts.



6.* **K₂CrO₄** un **K₂Cr₂O₇** nogulsnē dzeltenu svina chrōmātu, kas nešķīst etiķskābē un grūti šķīst atšķ. HNO₃ skābē.



7. **Sērūdeņradis** nogulsnē melnu svina sulfīdu **PbS**, kas nešķīst amonija polisulfidā, bet šķīst karstā atšķ. HNO₃ skābē.



PbS šķīst arī konc. HCl skābē, atdalot H₂S; tādēļ H₂S nenogulsnē svīnu no stipri skābiem šķīdumiem.

8. **Mikroreakcija ar tripelnitrītu.** Trīskāršie nitrīti ar formulu Me₂Pb[Cu(NO₂)₆] maz šķīst ūdenī un etiķskābē, ja vienvērtīgā Me vietā ir NH₄⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ un Tl⁺; tādēļ ar tripelnitrīta reakciju var pierādīt visus šos 5 kationus, bet nevar pierādīt Li⁺ un Na⁺. Tāpat ar šo reakciju var pierādīt arī Pb⁺⁺ un Cu⁺⁺. Tripelnitrīti kristalizējas tumšbrūnu, gandrīz melnu kubu veidā. Reaģents vienvērtīgo NH₄⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ un Tl⁺ pierādīšanai ir ar šādu sastāvu: 2 g natrija nitrīta, 0,9 g vara acetāta un 1,6 g svina acetāta izšķīdina 12 cm³-os ūdens. Pirms lietošanas 3 daļas no šā šķīduma samaisa ar 1 daļu 2 n etiķskābes; maisījumu nevar ilgi uzglabāt; etiķskābes ietekmē no tā pamazām aiziet NO₂['] iōns.

Ja reaģentu gatavo Pb⁺⁺ vai Cu⁺⁺ pierādīšanai, tad to gatavo bez meklējamā iōna un NaNO₂ vietā ņem atbilstošo daudzumu KNO₂. Pb⁺⁺ un Cu⁺⁺ pierādīšanai labi var izlietot arī 3 d. piesātināta KNO₂ ar 1 d. 2 n etiķskābes, ko samaisa pirms lietošanas, bet Cu⁺⁺ resp. Pb⁺⁺ iōnu ievada reaģenta pilienā kristallīna veidā.

Reakcija. Vāji skābu vai neitrālu analīzes pilienu (vai sauso atlikumu no tā iztvaicēšanas) uz priekšmeta stikliņa ved sakarā ar reaģenta pilienu un pēc brītiņa novēro mikroskopā: tumšbrūni vai melni kubi liecina, ka reakcija ir pozitīva. Ja analizē ir PbSO₄, tad to šķīdina amonija acetātā. Tveramais daudzums 0,03 γ Pb⁺⁺.

Dzīvsudrabs (Hydrargirum). Hg = 200,6.

Kārtības skaitlis 80. Vērtība I un II. Īp. sv. 13,6; k. p. —39°; v. p. —357°.

266. §. Dabā dzīvsudrabs ir sastopams savienojumā ar sēru kā minerāls cinobrs, HgS, sarkanbrūnā krāsā.

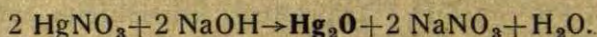
Iegūst brīvu metālu, oksidējot sulfīdu ar gaisa skābekli un karsējot oksīdu, līdz kamēr tas atskalda skābekli (15). Hg metālu atdala no piemaisījumiem ar pārtvaicēšanu. Gadā iegūst ap 4000 tonnu dzīvsudraba.

Īpašības. Dzīvsudrabs ir vienīgais metāls, kas istabas temperatūrā ir šķidr (k. p. —39°). Dzīvsudrabā šķīst gandrīz visi citi metāli, un šķīdumus sauc par amalgamām; nešķīst dzelzs un platīns. Gaisā istabas temperatūrā Hg ir pastāvīgs, bet sakarsēts līdz viršanas temperatūrai, tas pamazām oksidējas ar gaisa skābekli par sarkanu HgO, bet vēl augstākā temperatūrā atskalda skābekli. Hg šķīst HNO₃ skābē un karstā konc. H₂SO₄ skābē.

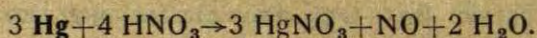
Hg veido divas savienojumu rindas: vienvērtīgā dzīvsudraba jeb merkurosavienojumus un divvērtīgā dzīvsudraba jeb merkurisavienojumus. Pastāvīgāki ir divvērtīgie savienojumi.

Vienvērtīgā dzīvsudraba savienojumi.

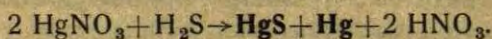
267. §. Dzīvsudraba (I)-oksīds, merkurooksīds, Hg₂O. Tas rodas, ja vienvērtīgo nitrātu, HgNO₃, sadala ar NaOH vai KOH: nerodas viss hidroksīds, jo tas nav pastāvīgs, bet merkurooksīds.



Tas ir tumšpelēkā krāsā un nav pastāvīgs; gaismas ietekmē tas pamazām sadalās par HgO un brīvu Hg. Pastāvīgākais vienvērtīgā dzīvsudraba savienojums ir **merkuronitrāts, HgNO₃**. To iegūst, ja Hg metālu izšķīdina aukstā HNO₃ skābē.



Tas viegli šķīst ūdenī, bet viegli arī hidrolizējas un veido baziskas sāļi, kas nogulsnējas; ja šķīdumam pieliek HNO₃ skābi, nogulsnes izšķīst. **Merkurochlōrīds, HgCl**, rodas kā baltas nogulsnes, ja HgNO₃ šķīdumam ūdenī pielej HCl skābi. To sauc arī par kalomelu (= melna krāsa), jo ar NH₃ tas kļūst melns. Citi vienvērtīgā dzīvsudraba savienojumi: sulfīds, jōdīds un cianīds sadalās jau rašanās momentā par divvērtīgu sāli un brīvu dzīvsudrabu.

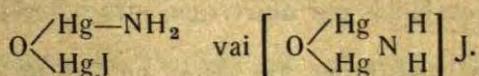


Visu vienvērtīgā dzīvsudraba savienojumu molekulas ir divkāršotas: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, Hg_2Cl_2 ; tomēr vienkāršības labad tās raksta kā vienkāršas.

Divvērtīgā dzīvsudraba savienojumi.

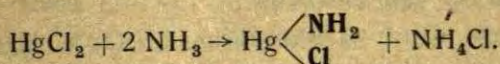
268. §. Dzīvsudraba (II)-oksids, merkurioksids, HgO . Tas ir dzeltenā krāsā; rodas, ja ūdeni izšķīdinātu divvērtīgu sāli sadala ar NaOH . Hidroksids, kam te vajadzētu rasties, nav pastāvīgs; atskalda ūdeni un pārvēršas par oksīdu. HgO sarkanā krāsā dabū, ja Hg metallu karsē gaisā ap 350° ; nokrāsas izšķirība rodas no graudiņu lielumu. HgO šķīst skābēs; bet arī cietā veidā tas reaģē ar daudzām sālim, sevišķi ar jōdiem un cianīdiem.

No divvērtīgā Hg sālim ūdeni vislabāk šķīst nitrāts, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. To iegūst, ja karstā konc. HNO_3 šķīdina Hg metallu. No citām sālim ieverojama ir **merkurihlōrīds, HgCl_2 , jeb sublimāts.** Tas diezgan maz šķīst ūdenī (7%), bet tā šķīdība palielinās, ja klāt ir kāds cits hlōrīds, piem., NaCl ; tad šķīdumā veidojas komplekss, $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$. Ūdens šķīdumā (0,1 n) HgCl_2 ir disociēts tikai 0,01%; tāds mazs disociācijas grāds norāda uz to, ka šķīdumā ir asociētas molekulas $(\text{HgCl}_2)_x$. Sublimātu lieto medicīnā kā antiseptisku līdzekli. Vēl mazāk šķīst ūdenī bromīds, HgBr_2 , (0,6%). Jōdīds, HgJ_2 ir sarkanā krāsā (otra, dzeltenā modifikācija ir pastāvīga tikai virs 126°); tas nešķīst ūdenī un atšķaidītās skābēs, bet šķīst KJ šķīdumā un veido kompleksu, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$. Šis komplekss ir tik pastāvīgs, ka NaOH un KOH sārmi to nesadala un nenogulsnē dzīvsudraba oksīdu. $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ maisījumu ar KOH sauc par Neslera reaģentu. Ammonjaks ar to dod brūnas nogulsnes: oksi-merkuri-amido-jōdīdu vai oksi-merkuri-ammonija-jōdīdu.

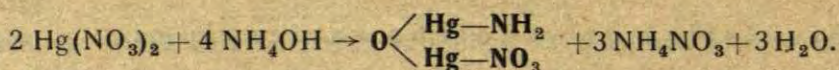


Dzīvsudraba (II)-cianīds, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, ir raksturīgs ar to, ka tas labi šķīst ūdenī (citu smago metallu vienkāršie cianīdi nešķīst), bet nav ņemaz disociēts. To nesadala ne stipras skābes, ne sārmi, bet sadala vienīgi H_2S , nogulsnēdams HgS . Šis īpašības dēļ, veidot ar CN' iōnu nedisociētu cianīdu, Hg'' iōns kā arī HgO cietā veidā sadala visus kompleksus cianīdus, atraujot tiem CN' iōnus (155).

Interesantas ir ammonjaka reakcijas ar divvērtīgā Hg sālim. Te rodas kompleksi, kuŗos viens ammonjaka H atoms ir apmainīts ar vienu Hg iōna vērtību ($\frac{1}{2}$ Hg atoma), rodas vienvērtīga amidogrūpa — NH_2 . Visu grupu var saukt par merkuriamidosaļi.



Bet ja ņemtās Hg sāls aniōna sastāvā ir skābeklis, tad tas ieiet arī veidotā kompleksa sastāvā: rodas oksī-merkuri-amido-sāls.



Dzīvsudraba sulfids, HgS, ir pazīstams divās modifikācijās: melnā un sarkanā. Melnā rodas, kad no šķīduma nogulsnē Hg'' iōnu ar H₂S. Šī modifikācija mazā daudzumā šķīst natrija sulfidā Na₂S un no šķīduma kristalizējas kā sarkanā modifikācija. Pārvēršanu var izdarīt arī vēl citādā kārtā. Tā mākslīgi ražo sarkano krāsvielu cinobru. HgS nešķīst arī konc. HNO₃ skābē, bet šķīst karaļūdenī.

Merkuroiōna, Hg', reakcijas.

269. §. 1. NaOH un KOH nogulsnē pelēku merkurooksīdu Hg₂O, jo hidroksīds nav pastāvīgs.

2. Na₂CO₃ nogulsnē netīru dzeltenu karbonātu, Hg₂CO₃, kas paaugstinātā temperatūrā sadalās par Hg, HgO un CO₂.

3.* HCl skābe un chlōrīdi nogulsnē baltu merkurochlōrīdu, kas nešķīst atšķaidītās skābēs.

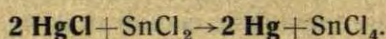
4.* NH₄OH dod tumšpelēkus savienojumus, pat ar cietām sālīm. Nogulsnes sastāv no baltas merkuri-amido-sāls un melna brīva Hg (smalkā sadalījumā metalli izskatās melni).



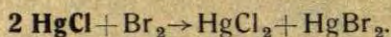
Te viens Hg atoms oksidējas par divvērtīgu, otrs reducējas par brīvu Hg.

5. H₂S nogulsnē maisījumu, kas sastāv no HgS un Hg.

6.* SnCl₂ reducē merkurosālis par brīvu dzīvsudrabu melnā krāsā.



7.* Oksidētāji (Cl₂, Br₂) oksidē nešķīstošo merkurochlōrīdu (un arī citas sālis) par ūdenī šķīstošo merkurichlōrīdu vai bromīdu.

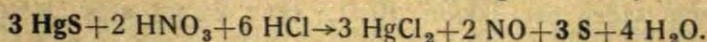


Merkuriīōna reakcijas.

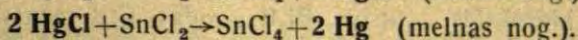
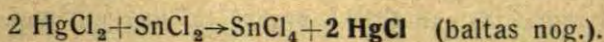
1. NaOH un KOH nogulsnē dzeltenu oksīdu, HgO, jo hidroksīds, kam te vajadzētu rasties, nav pastāvīgs.

2. Na₂CO₃ nogulsnē brūnu bazisku karbonātu (apm. HgCO₃ · 3 HgO), kas karstā šķīdumā pilnīgi hidrolizējas par HgO un CO₂.

3. H_2S nogulsnē melnu HgS . Koncentrētos šķīdumos dažreiz rodas balts starpprodukts $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$ vai $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, kas noturpmākas H_2S iedarbības pārvēršas par melnu sulfīdu, HgS . Tas šķīst karaļūdenī.



4.* SnCl_2 pakāpeniski reducē divvērtīgos dzīvsudraba savienojumus par vienvērtīgiem un brīvu Hg: sākumā rodas baltas nogulsnes, kas no reaģenta pārākuma kļūst melnas.



5. NH_4OH dod ar divvērtīgā Hg sālīm baltas nogulsnes, kuŗu satāvs var būt dažāds. Reakcijas sk. augstāk.

6.* **Aluminijs** (skārds vai stiepute). Ja Al metālu, kas notīrīts ar NaOH vai HCl, iemērc uz laiku Hg sāls šķīdumā, tad uz alumīnija virsmas rodas plāna kārtiņa amalgamas. Ja alumīniju pēc tam noskalo un liek stāvēt, tad tai vietā, kur ir radusies amalgama, norit Al oksidēšanās; rodas hidroksīds, $\text{Al}(\text{OH})_3$, kas kā iepelēkas šķiedras aug augumā. Ja dzīvsudraba savienojums ir cieta viela (HgCl , HgS , HgO), tad to var uzlikt uz Al skārda un saslapināt ar pilienu NaOH. Ļoti jūtīga reakcija, derīga visiem Hg savienojumiem.

7.* **Mikroreakcija ar $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$** . Šī ir apgriezta Co^{++} pierādīšanas reakcija (250). Vāji skābu analīzes pilienu (vai tā sauso atlikumu pēc iztvaicēšanas) uz priekšmeta stikliņa ved sakarā ar reaģenta pilienu un novēro mikroskopā: zilās adatas, izkaisītas pa visu pilienu vai radiāli sakopotas ap vienu centru, norāda uz Hg^{++} vai Hg^+ . Tveramais daudzums 0,04 γ Hg.

Reaģentu gatavo no Pb-rodānīda, to ūdens suspensijā sadalot ar H_2S un filtrātu neitrālīzējot ar CoCO_3 un piesātinot ar NH_4SCN sāli. Tā vietā var lietot arī piesātinātu NH_4SCN šķīdumu, ievadot reaģenta pilienu uz stikliņa CoCl_2 kristalliņu. Iztvaicējot analīzes pilienu nedrīkst stipri karsēt, jo Hg savienojumi sublimējas.

8. **Sausa reakcija.** Hg savienojumi karsējamā stobriņā sublimējas. Ja analīzi sajauc ar izkarsētu Na_2CO_3 , tad sublimējas brīvs Hg, kas kā sīkas, pelēkas pilītes sakrājas karsējamā stobriņa augšgalā.

Bismuts. Bi = 209,0.

Kārtības skaitlis 83. Vērtība III un V. Īp. sv. 9,8; k. p. 271°.

270. §. **Dabā** bismutu atrod kā tīrradni un savienojumā ar sēru kā bismuta spīdi, Bi_2S_3 . Bismuts ir mazā daudzumā sastopams elements.

Iegūst Bi metālu no oksida, to reducējot ar oglekli.

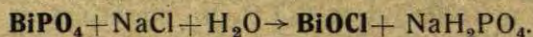
Īpašības. Bismuts ir trausls metāls, lielos kristallos ar iesarkānu spīdumu. Samērā ar citiem metāliem vāji vada siltumu un elektrību. Gaisā karsēts sadeg par oksidu, Bi₂O₃; šķīst karstā atšķ. HNO₃ skābē.

Savienojumos Bi ir trīsvērtīgs un piecvērtīgs. Trīsvērtīgā pakāpē tas veido bismutiōnu, Bi⁺⁺⁺, un bismutiliōnu, BiO⁺. Grupa BiO⁻ ir vienvērtīga, un tā ir raksturīga baziskām bismuta sālim. Piecvērtīgā pakāpē bismuts veido aniōnu, BiO₃['], bismutātiōnu. Piecvērtīgā pakāpē nav pastāvīga, tā viegli reducējas; analitiskā praksē tai nav nozīmes.

Oksids un hidroksids. Oksids, Bi₂O₃, rodas, kad sasmalcināts Bi metāls karstumā oksidējas ar gaisa skābekli. Tas ir tumšdzeltens pulveris; šķīst visās skābēs.

Hidroksids, Bi(OH)₃, rodas, ja kādas Bi-sāls šķīdumu sadala ar NaOH vai KOH, ņemot sārnu lielā pārākumā. Tas ir balts; pie 100° tas pa daļai pārvēršas par oksidu, Bi₂O₃.

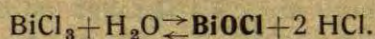
Sālis, kur Bi ir katiōns, iegūst no oksida, to šķīdinot skābēs. Visas bismuta sālis ūdens šķīdumā un pat atšķaidītās skābēs stipri hidrolizējas, pie kam rodas kristaliskas b a z i s k ā s sālis; pēdējam par katiōnu ir vienvērtīgā bismutilgrupa, BiO⁺, tādēļ arī pašas sālis sauc par bismutil-sālim, piem., BiOCl ir bismutilchlōrīds; dažreiz gan tās sauc arī par oksisālim un saka „bismuta oksichlōrīds“. Normālās sālis bez sadalīšanās šķīst tikai stipri skābos šķīdumos. Parastās laboratorijas sālis ir nitrāts, Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O, chlōrīds, BiCl₃ · H₂O, un baziskais nitrāts, BiONO₃, ko lieto arī medicīnā. Sulfīds, Bi₂S₃, ir tumšbrūnā krāsā; to var izšķīdināt karstā atšķ. HNO₃ skābē. Fosfāts, BiPO₄, grūti šķīst HNO₃ skābē, tādēļ to lieto fosforskābes atdalīšanai. Bet fosfātu BiPO₄ sadala halogeniōni Cl['], Br['], J['] un SO₄^{''} iōns: rodas bazisks bismutilhalogenīds resp. sulfāts, un fosfāts iet šķīdumā:



No piecvērtīgā bismuta savienojumiem pazīstama ir bismutskābe, HBiO₃. Tā rodas, ja baziskā vidē hidroksidu oksidē ar Cl₂; tad nogulsnes kļūst sarkanas un, pēc izmazgāšanas ar HNO₃ skābi, satur bismutskābi. Tā ir spēcīgs oksidētājs un viegli reducējas par oksidu, Bi₂O₃.

271. §. Reakcijas.

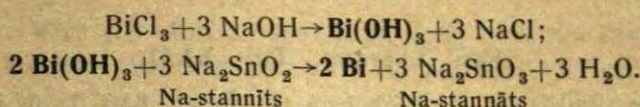
1. Hidrolize. Visas bismuta sālis viegli hidrolizējas; ja skābē izšķīdinātu analīzi stipri atšķaida ar ūdeni, izkrīt baltas nogulsnes — baziska sāls. Sevišķi stipri hidrolizējas chlōrīds.



Reakcija ir apgriezeniska: pielejot skābi, nogulsnes var izšķīdināt.

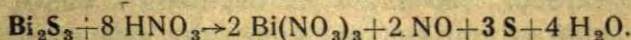
2. Alkaliju sārmi, ja tos pielej pārākumā, nogulsnē baltu $\text{Bi}(\text{OH})_3$.
3. NH_4OH nogulsnē baltu bazisku sāli ar mainīgu sastāvu, ne hidr-oksīdu.
4. Na_2CO_3 nogulsnē bazisku karbonātu ar mainīgu sastāvu.
5. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ un K_2CrO_4 nogulsnē dzeltenu bismutildichrõmātu.

$$2 \text{BiCl}_3 + 2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{KCl} + 2 \text{HCl}.$$
- 6.* Na_2HPO_4 nogulsnē baltu BiPO_4 , kas nešķīst atšķ. HNO_3 skābē.
- 7.* Natrija stannīts stipri baziskā šķīdumā reducē $\text{Bi}(\text{OH})_3$ par brīvu Bi, kas izkrīt melnu nogulšņu veidā.



Reakciju izdara tā, ka analīzi (apm. 1 cm³) pielej pie reaģenta šķīduma (apm. 5 cm³), ne otrādi. Tad reaģents ir lielā pārākumā, un šķīdums stipri sārmais. Stannīta šķīdumu pagatavo no SnCl_2 , pielejot tam NaOH sārmu, līdz kamēr sākumā izkritušās nogulsnes atkal izšķīst (281).

8. H_2S nogulsnē tumšbrūnu Bi_2S_3 , kas nešķīst ammonija polisulfidā, bet izšķīst karstā atšķ. HNO_3 skābē.



9. Kristallu reakcija ar K_2SO_4 vai Na_2SO_4 . Tā ir apgriezta Na' un K' pierādīšanas reakcija (227). Analīzes pilienu, kuņā nedrīkst būt Cl' iõns, uz priekšmeta stikliņa ved sakarā ar pilienu 2 n H_2SO_4 un mazu kristalliņu K_2SO_4 vai Na_2SO_4 un pēc brīža novēro mikroskopā divkāršie sulfāti: 3 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ sešstūrainu plākšņu un 3 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ taisnu stabiņu veidā kristalizējas pamazām, pilienam izžūstot. Reakciju var paātrināt, pilienu pasildot uz mikrodegļa. Tveramais daudzums 0,1 γ Bi.

10. Pilienu reakcija ar cinchonīnu un KJ. Bi⁺⁺⁺ sālis vāji skābos šķīdumos veido ar dažām organiskām bazēm un J' iõnu divkāršus jōdīdus, no kuņiem daži ir krāsaini. Ar alkaloidu cinchonīnu rodas oranžsarkanaš nogulsnes, kas nešķīst atšķ. skābēs. Reaģents: 1 g cinchonīna izšķīdina 100 cm³-os silta, ar dažiem pilieniem HNO_3 paskābināta ūdens; kad atdzisis, pieliek 2 g KJ. Reakcija: uz filtrpapīra uzliek pilienu reaģenta un tam virsū pilienu vāji skābas analīzes. Oranžsarkans plankums norāda uz Bi. Tveramais daudzums 0,2 γ Bi, robežkoncentrācija 1:300 000. Traucē Hg^{++} , Pb^{++} un Cu^{++} .

11. Luminiesences reakcija. Pt stiepules cilpiņ  ienem saslapin tu CaCO_3 pulveri un viegli izkarsē, lai turētos kopā. Dab tai lod tei uzliek pilienu analizes un atkal izkarsē, ņoreiz stiprāk,  deņraŗa mikroliesm .  deņradi ņem no Kipa aparāta un to sadedzina mazas porcelāna cauru- l tes galā tumņ  apm. 5 mm gaŗ  liesmiņ . Ja atdzesētu CaCO_3 lod ti ar analizi, kas satur Bi, tuvina tādai H_2 liesmai, tad pieskarņan s momentā pie lodītes parādās cianzils uzliesmojums, luminiscence. Kad lodīte sakarst, un sāk spīdēt Ca liesma, luminiscence pazūd, bet parādās no jauna, ja lod ti atdzesē un atkal tuvina liesmai. Ja mēģinājumu izdara tumņ  istabā, tad ar luminiscenci vēl var atrast 0,0001 γ Bi. Līdzīgos ap- st kļos luminiscences reakcijas vēl dod Sb ar zaļganzilu, Mn ar dzeltenu nokrāsu; tie var traucēt.

Vaŗš (Cuprum). Cu = 63,57.

Kārtības skaitlis 29. Vērtība I un II.  p. sv. 8,93; k. p. 1083 .

272. ņ. Dab  vaŗš pa retam sastopams arī kā tirradnis, bieŗ k sa- vienojum  ar sēru un skābekli; ar sēru kā minerāls chalkopir ts, CuFeS_2 un Cu_3FeS_3 ; ar skābekli kā kupr ts, Cu_2O , malach ts, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ u. c.

Iegūšana. Sulfidu rūdas apdedzina un iegūto oksidu reducē ar oglekli. Pilnīgi tīru metallu, kāds ir vajadzīgs elektriskiem vadiem, iegūst, vaŗu rafin jot ar elektrību. Vann , kur par elektrolitu ir $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, par anodu iekaŗ netirā vaŗa plāksni, par katodu tīra vaŗa skārdu. Pie anoda netir rais vaŗš iet ņķidum , pie katoda atdalās tīrs Cu; piemaisījumi paliek ņķidum  vai izkrit kā duļķes pie anoda. Gadā iegūst ap 1.100.000 tonnu vaŗa.

 paņibas. T rs vaŗš ir sarkanā krāsā. Tas ir samērā ciets, tomēr ka- ļams, stiepjams un velm jams. Pēc sudraba tas ir lab k is siltuma un elek- tr bas vadītājs. Sausā gaisā tas ir pastāvīgs, bet mitr  gaisā pārklājas ar kārtiņu pel kzaļa baziska karbonāta, kas to pasargā no tālākas oksidē- ņan s. Vaŗš ņķ st karstā atņķ. HNO_3 sk b  un karstā konc. H_2SO_4 sk b , reducējot pēdējo par SO_2 . Gaisam klātesot, tas ņķ st arī ammonija hidroksidā un veido intensivi zilu vaŗa tetramminhidroksidu (274).

Vaŗš veido 2 savienojumu rindas: vienvērtīgā vaŗa jeb kupro- savienojumus un divvērtīgā vaŗa jeb kupri savienojumus.

Vienvērtīgā vaŗa savienojumi.

273. ņ. Vaŗa (I)-oksids, kuprooksids, Cu_2O , ir sarkanā krāsā. Tas rodas, ja metallu karsē sk bekļam klātesot pāri 800 . Arī vaŗa (II)-oksids, CuO , ja to karsē pāri 800 , atskalda skābekli un p rv ŗņas par Cu_2O . To

var iegūt arī, ja Fehling'a šķīdumu (148) karstumā reducē ar glikozi vai hidrazīnu. Cu_2O grūti šķīst HCl skābē un tad veido kuprosāli.

Vienvērtīgā vara sālis ir baltas, izņemot kuprosulfīdu, Cu_2S , kas ir melns. Kuprosulfīdu iegūst no kuprisulfīda, to reducējot ar ūdeņradi pie $400\text{--}500^\circ$. Ar dažiem aniōniem varš veido tikai kuprosālis; tādas ir kuprojōdīds, CuJ , kuprocianīds, CuCN ; arī kuprorodānīds, CuSCN , ir daudz pastāvīgāks nekā kuprirodānīds. Vienvērtīgās vara sālis iegūst ar reducēšanu no divvērtīgām, piem., no CuCl_2 ar SnCl_2 var dabūt baltu kuprochlōrīdu, CuCl .

Divvērtīgā vara savienojumi.

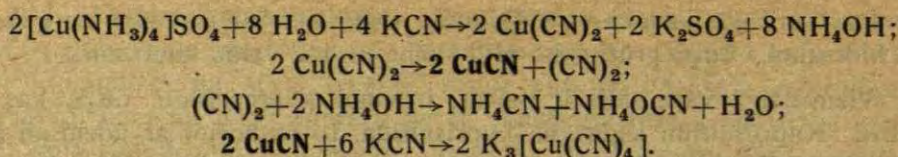
274. §. Vara (II)-oksīds, kuprioksīds, CuO , ir melnā krāsā. Tas rodas, ja Cu metālu gaisā karsē ne augstāk par 800° . Tas diezgan viegli atdod savu skābekli gāzveidīgiem reducētājiem, tādēļ organiskā elementānālizē to lieto par oksidētāju.

Vara (II)-hidroksīds, kuprihidroksīds, Cu(OH)_2 , rodas kā gaišzilas nogulsnes, ja kādu kuprisāli ūdens šķīdumā sadala ar sārnu. Mazliet paaugstinātā temperatūrā tas atdala ūdeni un pārvēršas par oksīdu, CuO . Mazā mērā kuprihidroksīds ir amfoters, jo to var izšķīdināt ļoti konc. sārmā.

Divvērtīgā vara sālis ir zilas, ja tās satur kristallūdeni, un baltas, ja kristallūdens ir aizdzīts ar izkarsēšanu. Kuprisulfāts, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kristalizējas lielos triklinos kristallos; to sauc arī par vara vitriolu. Citas laboratorijā bieži lietotas sālis ir nitrāts, $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, un chlōrīds, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Visas tās viegli šķīst ūdenī. Normālais karbonāts nav pazīstams, bet gan daži baziski karbonāti (malachīts). Kuprisulfīds, CuS , ir melns, tas rodas, ja Cu^{++} iōnu nogulsnē ar H_2S .

Kompleksas sālis varš veido ar ammonjaku un CN' iōnu. Ammonija hidroksidā šķīst visas sālis, arī hidroksīds; nešķīst tikai sulfīds. Divvērtīgais kupriiōns, Cu^{++} , koordinē ap sevi 4 (arī 6) NH_3 molekulas un veido kompleksu kupritetramminiōnu, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$; tas ir rudzu puķu krāsā, un tā krāsošanas spēja ir tik liela, ka ar šo reakciju var atrast ļoti niecīgus vara daudzumus. Vara tetramminhidroksīds, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, ir t. s. Šveicera reāģents, kurā šķīst cellulōza, piem. filtrpapīrs.

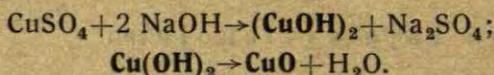
Ar ciangrupu kompleksu veido tikai vienvērtīgais kuproiōns, Cu' , Ja pieliek kalija cianīdu, KCN , kādai divvērtīgā vara sālij, tad atskaldās dicians, $(\text{CN})_2$, un varš reducējas par vienvērtīgu, pie kam zilā krāsa pazūd. Krāsas maiņa ir sevišķi liela, ja KCN pielej zilajam vara tetramminšķīdumam; tad neatdalās arī indīgā diciana, $(\text{CN})_2$, gāze; tā reaģē ar NH_4OH (150).



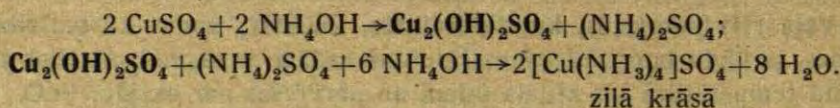
(Baziskā vidē šo kompleksu H₂S nesadalā; atšķirība no Cd.).

275. §. Reakcijas. Kvalitatīvā analizē ir darīšana gandrīz vienīgi ar divvērtīgā vara savienojumiem.

1. Alkaliju sārmī nogulsnē zilu hidroksidu, kas karstumā zaudē ūdeni un pārvēršas par melnu oksidu.



2. NH₄OH, ja to pieliek pa pilienam, nogulsnē gaišzaļu bazisku sāli, kas reaģenta pārākumā izšķīst kā kompleksa vara tetramminsāls ar rudzu puķu zilu krāsu.



3*. K₄Fe(CN)₆ skābā vidē nogulsnē sarkanbrūnu vara ferrocianīdu



4. Sērūdeņradis nogulsnē melnu **CuS**, kas šķīst karstā atšķaidītā HNO₃ skābē.

5. Na₂CO₃ nogulsnē gaišzaļu bazisku karbonātu, **CuCO₃ · Cu(OH)₂**, kas karstumā sadalās par CuO, H₂O un CO₂.

6. Mikroreakcija tripelnitrāta K₂Pb[Cu(NO₂)₆] veidā. Reakcijas aprakstu sk. 265. Tveramais daudzums 0,03 γ Cu.

Kadmijs (Cadmium). Cd = 112,41.

Kārtības skaitlis 48. Vērtība II. Īp. sv. 8,6; k. p. 321°.

276. §. Dabā kadmijs ir sastopams kā cinka pavadoņs cinka sulfīdā. Paša kadmija minerāli ir reti un mazā daudzumā; tāds ir grenoķīts, CdS, ko atrod Grenlandē un Skotijā.

Iegūšana. Kadmiju iegūst kopā ar cinku. Tā kā kadmijs vieglāks un pārtvaicējas zemākā temperatūrā nekā cinks, tad tas pirmais atdalās no cinka rūdas. Šo pirmo frakciju, ko iegūst putekļu veidā, samaisa ar oglekli un pārtvaicē vēlreiz pie 800°: pārtvaicējas tikai kadmijs.

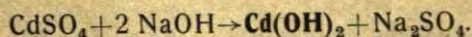
Īpašības. Kadmijs ir balts metāls, cietāks par cinku, bet nav tik trausls; tas ir kaļams un stiepjams. Bet jau pie 80° tas kļūst trausls. Istabas temperatūrā tas ir diezgan izturīgs pret gaisu un mitrumu. Karstumā tas sa deg gaisa skābeklī par oksīdu, CdO. Kadmijs šķīst visās stiprās skābēs.

Savienojumos Cd ir divvērtīgs. Ir gan pazīstams arī oksīduls, Cd₂O, zaļā krāsā, bet nav sāļu, kas no tā būtu atvasinātas. **Kadmija (II)-oksīds**, kadmija oksīds, CdO, ir dzeltenbrūns pulveris (nokrāsa ir atkarīga no iegūšanas veida). To dabū, ja sadedzina Cd metālu vai izkarsē kadmija sālis ar gaistošiem aniōniem. CdO šķīst visās stiprās un vidējās skābēs, bet nesaivienojas ar ūdeni. **Kadmija hidroksīds**, Cd(OH)₂, ir baltā krāsā. Tas rodas, ja ūdenī izšķīdinātu kadmija sāli sadala ar alkaliju sārmi. Cd(OH)₂ nav amfoters un nešķīst sārma pārākumā, bet šķīst amonija hidroksīdā un veido kompleksu kadmija tetramminhidroksīdu. [Cd(NH₃)₄](OH)₂.

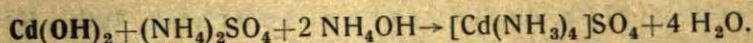
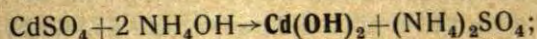
Sālis. Ūdenī šķīst sulfāts, CdSO₄ · ⁸/₃H₂O, nitrāts, Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O, chlōrīds, CdCl₂ · 2 H₂O. Šis sālis, izņemot nitrātu, ūdens šķīdumā ir mazāk disociētas nekā tām vajadzētu būt pēc vispārējās likumības (41), kas novērojama pie citu metālu sālim. Pieņem, ka kadmija sālis ir a u t o k o m p l e k s a s, t. i. pašas par sevi veido kompleksu, piem. Cd[CdJ₄], kur daļa metāla ir katiōna, daļa aniōna sastāvā. Ūdenī nešķīst kadmija karbonāts, fosfāts, oksalāts un sulfīds; bet šis sālis šķīst atšk. HCl un HNO₃ skābēs un arī amonija hidroksīdā, izņemot tikai CdS, kas nešķīst. Šķīdums amonijakā satur kompleksu kadmija tetramminiōnu, [Cd(NH₃)₄]²⁺; skābā vidē tas atkal izirst. Visas kadmija sālis ir baltas, šķīdumā bez krāsas; tikai sulfīds, CdS, ir dzeltens.

277. §. Reakcijas.

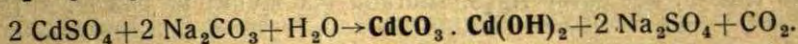
1. Alkaliju sārmi nogulsnē baltu hidroksīdu.



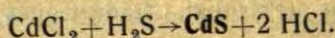
3. NH₄OH arī nogulsnē hidroksīdu, bet tas izšķīst reaģenta pārākumā kā komplekss kadmija tetramminsavienojums.



Na₂CO₃ nogulsnē baltu bazisku karbonātu.

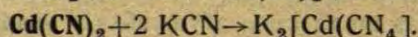
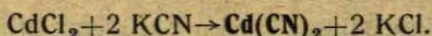


4*. H₂S nogulsnē dzeltenu vai iesarkanu sulfīdu.

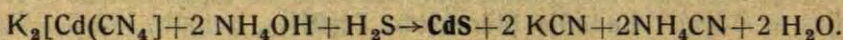


CdS šķīst stiprās skābēs, atdalot H_2S ; tādēļ no stipri skābiem šķīdumiem tas neizkrit. Šķīst karstā atšķ. HNO_3 skābē tāpat kā citi sulfidi.

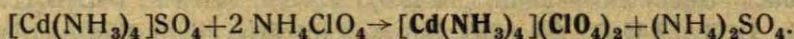
5*. KCN nogulsne baltu cianīdu, kas izšķīst reaģenta pārākumā un veido kompleksu kalija kadmija tetracianīdu.



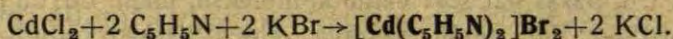
Ammonjakalā šķīdumā H_2S šo kompleksu sadala un nogulsne dzeltenu CdS (atšķirība no Cu).



6*. Ammonija perchlōrāts (vai $HClO_4 + NH_4OH$) no ammonjakalā šķīduma nogulsne visu kadmiju kā kompleksu kadmija tetramminperchlōrātu.



7*. Piridīns, $C_5H_5N + KBr$ dod ar Cd^{++} iōnu baltu kompleksu kadmiju dipiridīnbromīdu.



No vāji skābas (gandrīz neitrālas) analīzes ņem apm. 1 cm^3 , ielaiž tanī 2—3 pilienus piesātināta KBr šķīdumu un 2—3 pilienus piridīna un labi saskalo, bet nesilda. Ja analizē Cd nav mazāk par $0,1\text{ mg/cm}^3$, tad rodas baltas kristalliskas nogulsnes, kas viegli šķīst atšķaidītās skābēs un ammonjakā. Tā ir arī laba mikroreakcija uz Cd (sk. 261). Tveramais daudzums $1\ \gamma$, robežkoncentrācija 1:10000. Līdzīgos apstākļos reaģē arī Zn.

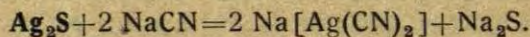
Reakcija ir jūtīgāka, ja bromīda vietā ņem rodanīdu; bet tad, arī Cu^{++} iōns rada līdzīga sastāva nogulsnes zaļā krāsā.

Sudrabs (Argentum). $Ag = 107,88$.

Kārtības skaitlis 47. Vērtība I. Īp. sv. 10,49; k. p. 961°.

278. §. Dabā sudrabu atrod kā tīrradni un savienojumā ar sēru kā minerālus argentītu jeb sudraba spīdi, Ag_2S , (dažreiz kopā ar PbS), pirargirītu, Ag_3SbS_3 , un raga sudrabu, AgCl. Kā piemaisījums sudraba savienojumi ir arī vaļa, svina un cinka rūdās.

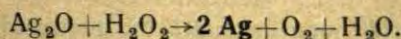
No rūdām, kas satur Ag_2S , sudrabu var izvilkt ar NaCN, kurā Ag_2S šķīst.



No šķīduma to atdala ar elektrolīzi. Gadā iegūst ap 8000 tonnu sudraba.

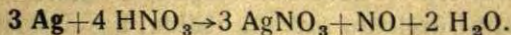
Īpašības. Sudrabs ir balts metāls ar vislielāko siltuma un elektrības vadišanas spēju. To viegli var kalt, stiept un velmēt. Gaisā tas neoksidējas arī karstumā un tādēļ to pieskaita pie cēlmetalliem; bet sudrabs viegli savienojas ar sēru un no virspuses kļūst melns. Sakausēts Ag uzsūc līdz 20 tilpumiem skābekļa un atdziestot to atkal atdala, bet neuzsūc ūdenradi un slāpēkli. Šķīst karstā atšķ. HNO_3 skābē un karstā 80%-īgā H_2SO_4 skābē. Visos savienojumos sudrabs ir vienvērtīgs.

Sudraba oksīds, Ag_2O , ir melns pulveris; tas rodas, ja pie ūdeni izšķīdinātas sudraba sāls pielej alkaliju sārmu: hidroksīds, kam te vajadzētu rasties, tūlīt sadalās. Ag_2O mazā mērā šķīst ūdenī (1:2000) un piešķir šķīdumam bazisku raksturu. Šķīdumā Ag_2O ir spēcīgs oksidētājs: oksidē H_2O_2 par O_2 .



Paaugstinātā temperatūrā Ag_2O atdala skābekli: pie 200° sadalīšanās ir pilnīga.

Sālis. Visparastākā sudraba sāls ir nitrāts, AgNO_3 . To sauc arī par „elles akmeni“, jo tas saēd (oksidē, sadedzina) dzīvnieku audus. To iegūst oksidējot Ag metālu ar karstu HNO_3 skābi.



Sudraba nitrāta kristalli gaisā ir pastāvīgi, bet sadalās gaismā, un tādēļ sudraba nitrātu uzglabā sarkana stikla bundžās un tumšā vietā. No nitrāta pagatavo visas sudraba sālis. Analītiskā praksē dažreiz ir vajadzīgs sudraba acetāts; to iegūst šādā ceļā: no nitrāta ar Na_2CO_3 dabū karbonātu, Ag_2CO_3 (bez sildīšanas!); to izmazgā un izšķīdina siltā atšķ. etiķskābē.

Lielākā daļa sudraba sāļu nešķīst ūdenī. Ūdenī šķīst nitrāts (216 daļas AgNO_3 100 daļās H_2O), fluorīds (172:100), acetāts (1:100) un sulfāts (0,8:100). Ļoti daudz sudraba sāļu nešķīst arī atšķaidītās minerāl-skābēs: tās, kas satur IV grupas aniņonus. Šo sāļu šķīdību ūdenī sk. 74.

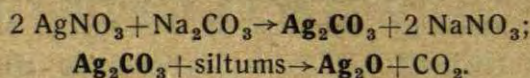
Kompleksie savienojumi. Sudraba iņoniem, Ag', piemīt ļoti lielas spējas veidot kompleksus ar cianiņonu, CN', tiosulfātiņonu, $\text{S}_2\text{O}_3''$, un ammonjaku, NH_3 . Visi šie kompleksi viegli šķīst ūdenī. Visvieglāk rodas un vispastāvīgākais ir sudraba diciankomplekss, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$, kur Ag ir aniņona sastāvā. Tādēļ visas sudraba sālis, arī Ag_2S , šķīst kalija cianidā (reakciju ar Ag_2S sk. augstāk). Ammonjaka komplekss, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]'$, kur Ag ir katiņona sastāvā, sadalās jau vāji skābā vidē. Ammonija hidroksidā šķīst visas sudraba sālis, izņemot tikai jōdīdu, AgJ, un sulfīdu, Ag_2S ; grūti šķīst ferrocianīds, $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, un rodanīds, AgSCN . Natrija tiosulfātā šķīst arī tās sālis, kas nešķīst ammonija hidroksidā, izņemot Ag_2S . Sudraba tiosulfāta kom-

pleksi ir $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]'$ un $(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2)'''$, kur Ag ir aniōna sastāvā. Skābā vidē šie kompleksi sadalās ātri, neitrālā un baziskā pamazām un atdala sulfīdu, Ag_2S .

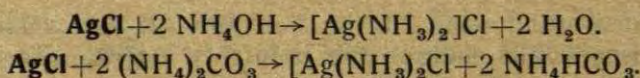
279. §. Reakcijas.

1. **Alkaliju sārmi** nogulsnē pelēku sudraba oksīdu, Ag_2O ; hidroksīds nav pastāvīgs. Nelielā daudzumā (1:2000) tas šķīst ūdenī ar bazisku reakciju.

2. **Na_2CO_3** nogulsnē baltu karbonātu, Ag_2CO_3 , kas karstā ūdenī sadalās.

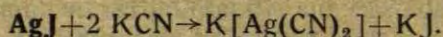


3*. **HCl un chlōrīdi** nogulsnē baltu biezpienveidīgu sudraba chlōrīdu, kas nešķīst atšķaidītā HNO_3 skābē, bet viegli izšķīst amonija hidroksīdā un amonija karbonātā kā komplekss sudraba diamminchlōrīds;



Šis komplekss viegli sadalās, ja šķīdumu paskābina; tad atkal nogulsnējas AgCl. Arī H_2S to sadala un nogulsnē Ag_2S .

4*. **KJ** nogulsnē dzeltenu sudraba jōdīdu, kas nešķīst amonija hidroksīdā, grūti šķīst tiosulfātā, bet viegli kalija cianīdā kā komplekss kalija sudraba dicianīds.



Stipras skābes šo kompleksu sadala un nogulsnē sudraba cianīdu.

5. **Mikroreakcija ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** . Analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa sajauc ar pilienu 2 n HNO_3 , iebīda tanī mazu kristalliņu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ un novēro mikroskopā. Ag_2CrO_4 kristalizējas tumšsarkanu četrstūru veidā. Mazi kristalliņi, no kuņiem tiek reflektēta visa gaisma no apakšas, izskatās melni, Dažreiz kristalli izaug lieli un gaļi, grupējoties ap vienu centru, dažreiz tie ir atsevišķu izstieptu rombu veido. Reakciju traucē daudz Hg^{..}. Tveramais daudzums 0,2 γ Ag.

Alva (Stannum). Sn = 118,70.

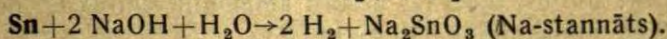
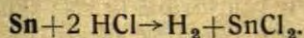
Kārtības skaitlis 50. Vērtība II un IV. Īp. sv. baltai alvai 7,3, pelēkai 5,8; k. p. 232°.

280. §. **Dabā** alva sastopama savienojumā ar skābekli kā minerāls kasiterīts jeb alvas akmens, SnO_2 , ko atrod Bankas salā pie Malakas pussalas Azijā; savienojumā ar sēru alva ir vaļā-alvaspiritā, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ un $(\text{Fe}, \text{Sn})\text{S}_2$.

Iegūšana. Sulfīdu rūdas oksidē ar apdedzināšanu. Alvas oksīdu reducē ar oglekli un iegūto alvu rafinē ar pārkausēšanu vai elektrolītiski. Gadā iegūst ap 180.000 tonnu alvas.

Īpašības. Istabas temperatūrā alva ir balts kā sudrabs metalls ar iezilganu spīdumu, gaisā pastāvīgs. Alva ir mīkstāka nekā cinks, bet cietāka nekā svins; to viegli var kalt. Pie 100° alvu var izvilkt par stiepu un izvelmēt plānās lapiņās, bet pie 200° tā top trausla un tad to var saberzēt par pulveri. Alvai ir divas allotropas modifikācijas: *baltā* un *pelēkā* alva. Parastā baltā alva ir pastāvīga virs +18°, bet zemākās temperatūrās pastāvīga ir pelēkā alva. Pārvēršanās ātrums 18° tuvumā ir ļoti mazs, tādēļ arī baltā alva var būt zem 18° un pelēkā virs 18°. Pelēkā alva uz baltās parādās tikai stipri lielā aukstumā: tā ir pelēkā krāsā un pulverveidīga. Ja pārvēršanās reiz ir sākusies, tad tā lēni turpinās arī tad, ja temperatūra ir tikai nedaudz zem 18°. Pelēkā alva ir sastopama uz veciem alvas priekšmetiem kā pelēki plankumi, ko sauc par „alvas mēri“ jeb „mūzeju slimību“, jo ar tiem parasti ir pārklāti mūzejos uzglabātie alvas priekšmeti.

Alva šķīst karstā konc. HCl skābē, izspiež ūdeņradi un veido stannohlorīdu; tā šķīst arī konc. sērmos un tad arī izspiež ūdeņradi un veido stannātu.



Karsta konc. HNO₃ skābe oksidē Sn metālu un visus alvas savienojumus par alvas dioksīdu, SnO₂.

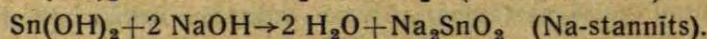
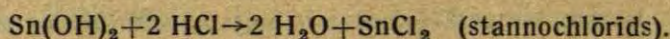
Alvai ir divas savienojumu rindas: divvērtīgās alvas savienojumi ir *stannosālis* un *stannīti*, četrvērtīgās alvas savienojumi ir *stannisālis* un *stannāti*.

Divvērtīgās alvas savienojumi.

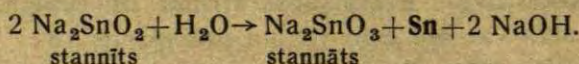
281. §. Alvas (II)-oksīds, stanno-oksīds, SnO, rodas no Sn metāla lēnas oksidēšanās paaugstinātā temperatūrā. To var iegūt arī, ja kādu divvērtīgās alvas sāli ūdens šķīdumā sadala ar sārmu un iegūto hidroksīdu karsē pie 110°. Tas ir kristallisks pulveris; tā nokrāsa ir dažāda atkarībā no iegūšanas veida no pelēkas līdz zili violetai. Karstumā ar skābekli tas oksidējas par baltu dioksīdu, SnO₂.

Alvas (II)-hidroksīds, stannohidroksīds, Sn(OH)₂, izkrīt kā baltas nogulsnes, ja stannohlorīdu, SnCl₂, ūdens šķīdumā sadala ar sārmu vai

Na_2CO_3 . Tas ir amfoters: šķīst skābēs un sārmos. Šķīstot skābēs, tas veido stannosāli ar katiōnu Sn^{++} ; šķīstot sārmos, tas veido stannītus, kur alva ir aniōna stannīta, SnO_2^{--} , sastāvā.



Sārmainā vidē stannīti ir spēcīgi reducētāji. Stannītu šķīdumus nevar uzglabāt; istabas temperatūrā pamazām, bet karstumā ātri stannīti disproporcionējas par stannātu un metālisku alvu.



Alvas (II)-chlōrīds, stannochlōrīds, $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. To var iegūt, izšķīdinot Sn metālu karstā HCl skābē. Kristalizējas lielās caurspīdīgās plāksnēs; viegli šķīst ūdenī; bet šķīdums pēc kāda laika top duļķains: divvērtīgā sāls ar gaisa skābekli oksidējas par četrvērtīgu un hidrolizējas. Labāk to var uzglabāt, ja šķīdumam pielej HCl skābi.

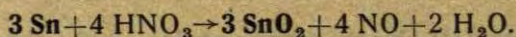
Skābos šķīdumos stannochlōrīds ir spēcīgs reducētājs; to plaši lieto laboratorijā.

Alvas (II)-sulfīds, stannosulfīds, SnS , rodas, ja skābā divvērtīgās alvas šķīdumā ievada H_2S . Tas ir tumšbrūnā krāsā; šķīst karstā atšķ. HCl skābē. SnS ir bazisks sulfīds, tādēļ tas nešķīst amonija sulfidā un neveido sulfosāli, bet šķīst amonija polisulfidā.

Citas divvērtīgās alvas sāļi: sulfāts, SnSO_4 , bromīds, SnBr_2 , un jōdīds, SnJ_2 , arī viegli šķīst ūdenī. Oksidētāji Cl_2 , Br_2 u. c. oksidē divvērtīgās alvas sāļi par četrvērtīgām.

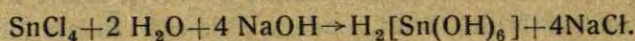
Četrvērtīgās alvas savienojumi.

282. §. Alvas (IV)-oksīds, alvas dioksīds, SnO_2 . Tas rodas, ja Sn metālu oksidē, karsējot gaisā, vai arī ar konc. HNO_3 skābi.



SnO_2 ir baltā krāsā, nešķīst atšķ. skābēs un atšķ. sārmos; lēni šķīst konc. HCl skābē un veido heksachlōralvskābi, $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$; šķīst arī konc. sārmos un veido stannātus.

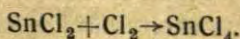
Alvskābe, $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ jeb $\text{SnO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ rodas kā baltas nogulsnes, ja četrvērtīgās alvas sāli sadala ar sārmu.



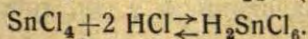
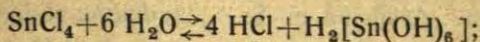
Svaigi iegūta alvskābe viegli šķīst HCl skābē un sārmos; bet ar laiku, sevišķi, ja to pasilda, tā zaudē ūdeni un pārvēršas par metaalvskābi, H_2SnO_3 , un alvas dioksīdu, SnO_2 , kas nešķīst atšķ. HCl skābē un atšķ. sārmos. Alvskābe un metaalvskābe bieži pāriet kolloidā stāvoklī.

Na-stannāts. Ja alvskābi izšķīdina NaOH sārmā, rodas sāls $Na_2Sn(OH)_6$ jeb $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$. No ūdens šķīduma to var iegūt caurspīdīgu kristallu veidā.

Alvas (IV)-chlōrīds, tetrachlōrīds, $SnCl_4$. Ūdens šķīdumā to var iegūt, ja oksidē dichlōrīdu, $SnCl_2$, ar chlōru.



Šķīdumā šī viela nav pastāvīga: tā hidrolizējas: rodas alvskābe un heksachlōralvskābe.



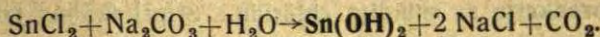
No ūdens šķīduma kristalizējas ne skābe, bet sāls $SnCl_4 \cdot 5 H_2O$. Ar karšēšanu no šās sāls nevar aizdzīt ūdeni; karstumā atdalās HCl, pāri paliek SnO_2 .

$SnCl_4$ bez ūdens var iegūt tiešā sintezē no Sn metalla un gāzveidīga chlōra. Iegūtais tetrachlōrīds ir šķidrums (v. p. 114°), un tam nav sāls rakstura. Tas kāri pievieno ūdeni, garaiņi gaisā rada miglu. Pievienojot ūdeni, $SnCl_4$ dabū sāls resp. skābes raksturu. Ja $SnCl_4$ izšķīdina konc. HCl skābē, rodas heksachlōralvskābe, H_2SnCl_6 . Šās skābes sāli, ammonija heksachlōrstannātu, $(NH_4)_2SnCl_6$, ražo lielā daudzumā un lieto krāsošanas technikā par kodni.

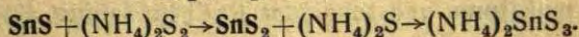
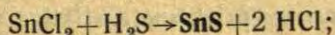
Alvas (IV)-sulfīds, alvas disulfīds, SnS_2 , rodas, ja skābā četrvērtīgās alvas šķīdumā ievada H_2S . Tas ir tumšdzeltenā krāsā, šķīst karstā atšķ. HCl skābē, atdalot H_2S , un veido $SnCl_4$. Kristalizētā veidā to lieto par krāsvielu zelta imitācijai. **SnS_2 ir skābs sulfīds;** tās šķīst ammonija sulfidā un veido ammonija sulfostannātu ar aniõnu SnS_3'' (293).

283. §. Stannoiõna, Sn^{++} , reakcijas.

1. **Na_2CO_3** nogulsnē baltu stannohidroksīdu.

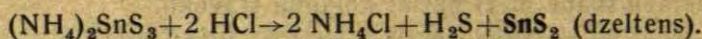


2. **H_2S** mēreni skābā šķīdumā nogulsnē tumšbrūnu stannosulfīdu, kas grūti šķīst ammonija polisulfidā, iepriekš oksidējoties par četrvērtīgu



Lai šķīšanu veicinātu, nogulsnes ilgi jāskalo ar siltu, bet ne verdošu polisulfīdu. Svaigi pagatavotā polisulfīdā SnS šķīst ātrāk.

Atšķ. skābes sadala sulfostannātu: izkrit dzeltens (četrvērtīgs) disulfīds.



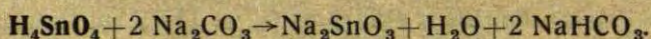
3*. SnCl₂ un Na₂SnO₂ ir spēcīgi reducētāji. Sk. Hg un Bi reakcijas.

4. **Mikroreakcija ar HgCl₂ un anilīnu.** Sn^{IV} iōns skābā vidē reducē HgCl₂ par baltu HgCl, bet baziskā par brīvu metālu Hg, kas smalkā sadalījumā ir melnā krāsā. Brīvās skābes saistišanai jālieto ļoti vāja bāze — anilīns, C₆H₅NH₂, kas ir ammonjaka atvase un daudz vājāka par NH₃. Ja lieto NH₃, tad arī Sb^{III} iōns, kas varētu būt kopā ar Sn^{IV}, reducē Hg^{II} par Hg.

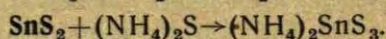
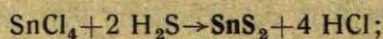
Reakciju izdara uz filtrpapīra, kas samērcēts piesātinātā HgCl₂ šķīdumā un izžāvēts. Vāji skābu analīzes pilienu uzliek uz šāda filtrpapīra un tam virsū pilienu anilīna. Atkāribā no Sn^{IV} daudzuma rodas brūns vai melns plankums. Tveramais daudzums 1 γ Sn, robežkoncentrācija 1:80000

Stanniiōna, Sn^{IV}, reakcijas.

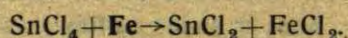
1. Na₂CO₃ nogulsnē baltu stannihidroksīdu, Sn(OH)₄, kas karstumā atskaldā ūdeni un pārvēršas par metaalvskābi, H₂SnO₃. Nelielā daudzumā stannihidroksīds izšķīst un kā Na-stannāts pāriet aniōnu novārijumā.



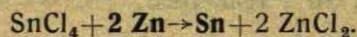
2. H₂S no mēreni skābiem šķīdumiem nogulsnē dzeltenu alvas disulfīdu, kas diezgan viegli šķīst ammonija sulfīdā.



3. **Dzelzs pulveris**, ja nav klāt daudz liekas HCl skābes, reducē četrvērtīgu alvu par divvērtīgu.



4. **Metallisks cinks** (grauds) reducē tiklab četrvērtīgo kā divvērtīgo alvu par brīvu Sn metālu.



5*. **Mikroreakcija ar rubidija chlōrīdu.** Stipri skābos HCl šķīdumos Sn^{IV} iōns ir kompleksas H₂[SnCl₆] skābes veidā. Kalija grupas katiōni: NH₄⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ un Tl⁺ rada ar [SnCl₆]⁻ labi veidotus oktaedrus. Vislabāk kristalizējas Rb₂[SnCl₆].

Skābu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa sajauc ar pilienu konc. HCl skābes un maisījumu ved sakarā ar RbCl kristalliņu. Sn^{IV} iōna klāt-

būtē pamazām rodas caurspīdīgi okteadri, ko labi var novērot mikroskopā. Sb netraucē. Tvejamais daudzums 0,1 γ Sn.

6*. **Liesmas reakcija.** Sausu vai šķidru analīzi samaisa ar konc. HCl, iemet tanī gabaliņu Zn metalla un maisa ar stobriņu, kas pildīts ar aukstu ūdeni. Šo stobriņu ar slapjo galu ievada tumšā degļa liesmā: liesmas un šķidrums saskaršanās vietā rodas īslaicīgs cianzils krāsojums, ja klāt ir Sn kopā ar chlōriōnu. Te laikam rodas SnH_4 , kas ir nestabils un, temperātūrai ceļoties, atkal sadalās, pie kam rodas cianzils uzliesmojums. Reakcija ir ļoti jūtīga.

Antimons (Stibium). Sb = 121,76.

Kārtības skaitlis 51. Vērtība —III, +III un +V. Īp. sv. 6,7; k. p. 630°.

284. §. **Dabā** antimons ir sastopams galvenā kārtā savienojumā ar sēru kā minerāls *antimona spīdē*, Sb_2S_3 . Citi mazāk svarīgi minerāli ir *sarkana sudraba rūda*, Ag_3SbS_3 , un *antimona oksīds*, Sb_2O_3 .

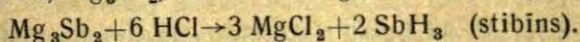
Iegūst metallu, reducējot trioksīdu Sb_2O_3 , ar oglekli.

Īpašības. Sb ir balts kā sudrabs metalls ar iezilganu spīdumu. Vada elektrību. Istabas temperatūrā tas ir tik trausls, ka piestiņā to var sabērt par pulveri. Gaisā karsēts, tas sadeg pie 700—800° par oksīdu. Sālskābē nešķīst, bet šķīst konc. sērskābē un HCl un HNO_3 skābju maisījumā (karaļūdenī). Bez parastās modifikācijas, kas ir vispastāvīgākā, ir pazīstamas vēl vairākas citas antimona allotropas modifikācijas, to starpā arī viena dzeltena nemetalliska, kas atgādina dzeltenu arsēnu. To iegūst, ja antimonūdeņradi, SbH_3 , zemā temperatūrā oksidē ar ozonu. Šī modifikācija ir ļoti nepastāvīga un viegli pārvēršas par metālisko antimonu.

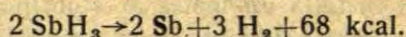
Elementu periodiskajā sistēmā Sb stāv 3 vietas pirms cēlgāzes ksenona, tādēļ antimonam piemīt īpašība uzlādēties negātīvi un veidot diezgan pastāvīgu ūdeņraža savienojumu, SbH_3 . Šīs īpašības, kā arī tā nemetalliskās modifikācijas dēļ, antimonu sauc par *pusmetallu*. Ar to ir pasacīts, ka Sb ir pārejas elements no metalliem uz nemetalliem un ka tam piemīt reizē metallu un nemetallu īpašības. Metalliskās īpašības pie antimona tomēr ir lielā pārsvarā.

Negātīvi trīsvērtīgā (—III) antimona savienojumi.

285. §. **Antimonūdeņradis (stibīns), SbH_3** , rodas, ja uz Sb savienojumiem iedarbojas ar ūdeņradi in statu nascendi. Lielā daudzumā to var iegūt, ja ar HCl skābi sadala antimona un magnēzija sakausējumu, magnēzija antimonīdu, Mg_3Sb_2 , kur Sb ir negātīvi trīsvērtīgs.



SbH_3 ir gāze; k. p. -90° , v. p. -17° . Ūdenī šķīst mazā daudzumā, bet labi šķīst sērogleklī. Saskaroties ar Sb metālu, viegli sadalās, pat ar eksploziju; tas ir endoterms savienojums.



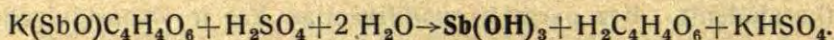
Vēl vieglāk tas sadalās karstumā: rodas Sb metāls kā spogulis uz stikla, tādēļ visi Sb savienojumi dod Mars h'a reakciju (290). SbH_3 iedarbojas arī uz AgNO_3 un dod G u t z e i t'a reakciju (288). SbH_3 ir ļoti indīgs.

Trīsvērtīgā (+III) antimona savienojumi.

286. §. Trīsvērtīgā Sb savienojumos visspilgtāk izpaužas šā elementa metalliskais raksturs; te veidojas katiōns Sb^{+++} .

Antimona (III)-oksīds, trioksīds. Sb_2O_3 , rodas, ja Sb metālu sadedzina gaisa skābeklī, vai arī, ja atņem ūdeni hidroksīdam, $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Tas ir balts, kristallisks pulveris, karstumā dzeltens. Pie 700° tas sakūst un vēl augstākā temperatūrā izgaro. Tvaika blīvums atbilst formulai Sb_4O_6 . Tas nešķīst HNO_3 skābē, bet diezgan viegli izšķīst HCl un $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ skābēs un arī sārmos.

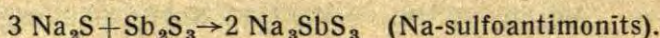
Antimona (III)-hidroksīds, antimonpaskābe, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, rodas, ja kalija antimoniltartrātu pie 0° sadala ar atšķ. HCl vai H_2SO_4 skābi.



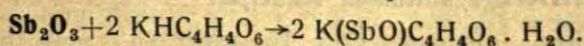
$\text{Sb}(\text{OH})_3$ ir amfoters: ar stiprām skābēm tas rada sālis, kurās katiōns ir Sb^{+++} vai antimoniliōns, SbO^+ (vienvērtīgo grupu SbO sauc par antimonilgrupu jeb antimoniliōnu); ar stiprām bāzēm tas rada **antimonitus**, kur aniōns ir SbO_2^- . Antimonīti ir pazīstami ūdens šķīdumā. Cietā kristalliskā veidā ir iegūts natrija metaantimonīts, $\text{NaSbO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Antimona trichlōrīds, SbCl_3 , istabas temperatūrā ir pusšķīdra, gandrīz caurspīdīga viela; k. p. 73° , v. p. 233° . To iegūst, ja konc. HCl skābē izšķīdina antimona (III)-oksīdu vai sulfīdu un šķīdumu destillē; tā to var iegūt ļoti tīru. Ūdenī SbCl_3 hidrolizējas par antimonilchlōrīdu, SbOCl .

Antimona (III)-sulfīds, trisulfīds, Sb_2S_3 , nogulsņējas, ja skābā Sb^{+++} sāls šķīdumā ievada H_2S . Tas ir spilgtā oranžsarkanā krāsā: nokrāsa ir tik raksturīga, ka noder antimona pierādīšanas reakcijai. Dabā sastopamais trisulfīds ir tumšpelēkā krāsā; te antimona trisulfīdam ir cita, kristalliska struktūra. Arī laboratorijā var iegūt tumšpelēko kristallisko trisulfīdu, ja to nogulsnē ar H_2S karstumā no stipri skāba šķīduma. Sb_2S_3 pieder pie skābiem sulfīdiem (293): tas šķīst ammonija un alkaliju sulfīdos un sārmos un veido sulfoantimonitus.



Pie trīsvērtīgā Sb savienojumiem jāmin **kalija antimoniltartrāts**, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Tas rodas, ja trioksīdu Sb_2O_3 izšķīdina karstā kalija hidrotartrātā (bitartrātā); kristalizējas rombiskās plāksnēs. Tā ir vienīgā antimonilsāls, kas šķīst ūdenī; tai ir kompleksa uzbūve.



Šķīdumam ūdenī ir vāji skāba reakcija no hidrolīzes.

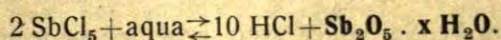
Piecvērtīgā antimona savienojumi.

287. §. Antimona (V)-oksīds, pentoksīds, Sb_2O_5 , ir gaišdzeltens pulveris, ko iegūst, ja Sb metālu oksidē ar konc. HNO_3 skābi un šķīdumu iztvaicē sausu. Tas atšķīrās no As_2O_5 un P_2O_5 tai ziņā, ka neuzsūc ūdeni no gaisa. Ūdenī tas šķīst ļoti maz, tomēr tādā daudzumā, ka krāso lakmusu sarkanā krāsā; tas ir skābs oksīds. Karstumā pie 500° tas atskalda skābekli un pārvēršas par tetroksīdu, Sb_2O_4 . Tetroksīds ir balta viela, kas nekūst un neizgaist arī sarkanā kvēlē; tas ir pastāvīgākais antimona oksīds karstumā un rodas arī tad, ja karsē trioksīdu skābekļam klātesot. Pēc savas ķīmiskās dabas tetroksīds ir trioksīda un pentoksīda savienojums: ja to izšķīdina sārmā, šķīdumā rodas antimonīts un antimonāts.

Antimona (V)-chlōrīds, pentachlōrīds, SbCl_5 , rodas, ja sadedzina Sb metālu chlōra atmosfērā, vai arī, ja piesātina sakausētu trichlōrīdu, SbCl_3 , ar Cl_2 gāzi. Tas ir šķīdrums; k. p. $+4^\circ$, v. p. zem 68 mm spiediena. $+102^\circ$. Paaugstinātā temperatūrā tas atšķēļ Cl_2 un pārvēršas par trichlōrīdu.

Konc. HCl šķīdumā SbCl_5 veido kompleksu heksachlōrantimonskābi, $\text{H}[\text{SbCl}_6]$; pati skābe brīvā veidā nav pazīstama; tās vietā no HCl šķīduma kristalizējas pentachlōrīda tetrahidrāts $\text{SbCl}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Bet ir pazīstamas šās skābes sāļi, piem., $\text{K}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Antimonskābe un antimonāti. Ja pentachlōrīdam, SbCl_5 , ūdenī liek hidrolizēties, tad izkrit balts pulveris ar nenoteiktu un nepastāvīgu ūdens saturu, ko parasti sauc par antimonskābi.



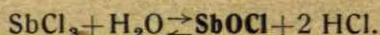
Šim pentoksīda hidrātam ir amfoters raksturs; tas šķīst HCl skābē un sārmos. Ar sārmjiem tas veido heksahidroksiantimonātus, $\text{Me}^1[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Kalija sāļš ļabi šķīst ūdenī, natrija nē, tādēļ $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ lieto par reaģentu Na^+ nogulsnešanai. Agrāk šo sāli, kad vēl nebija noskaidrota tās struktūra, sauca par p i r o a n t i m o n ā t u. Citus antimonātus, kas atbilst orto-, piro- un metasālim, var iegūt, sakausējot Sb_2O_5 ar sārmjiem attiecīgā daudzumā, bet pašas skābes ūdens šķīdumā nav pazīstamas.

Antimona (V)-sulfīds, pentasulfīds, Sb_2S_5 , rodas, ja skābu pentachlōrīda, SbCl_5 , šķīdumu piesātina ar H_2S gāzi. Tas ir tādā pašā raksturīgā

oranžsarkanā krāsā kā trisulfīds. Pie 200° tas atskalda sēru un pārvēršas par trisulfīdu. Sb₂S₅ ir **skābs sulfīds**. Ar ammonija un alkaliju sulfīdiem tas veido sulfosāļis, sulfoantimonātus.

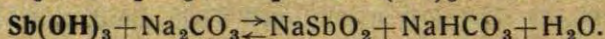
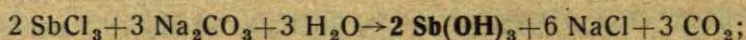
288. §. Trisvērtīgā antimona reakcijas.

1.* Hidrolīze. Antimona sāļis, kas satur Sb^{III} iōnu, hidrolizējas, ja to šķīdumus stipri atšķaida ar ūdeni: rodas baziska sāļis.

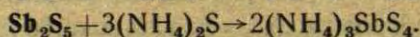
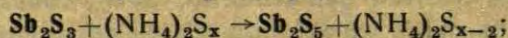
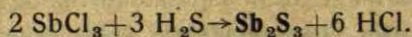


Baziskā sāļis, antimonilchlōrīds atkal izšķīst, ja pielej HCl skābi.

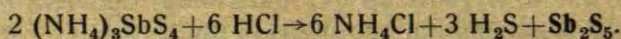
2. Alkaliju sāirmi un karbonāti nogulsnē baltu hidroksīdu, kas pa daļai šķīst reaģenta pārākumā kā **metaantimonīts**.



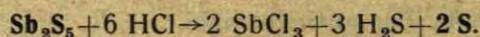
3. Sērūdeņradis mēreni skābos šķīdumos nogulsnē oranžsarkanu trisulfīdu, kas šķīst ammonija sulfidā un veido sulfoantimonītu (sulfoantimonpaskābu ammoniju). Ja trisulfīdu šķīdina ammonija polisulfidā, tad tas oksidējas par piecvērtīgu un šķīdumā veido ammonija sulfoantimonātu.



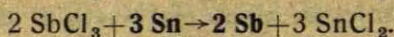
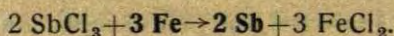
Atšķaidītais skābes sadala sulfosāļis; atbrīvotā sulfoskābe tūlīt sadalās par H₂S un Sb₂S₅, kas nogulsnējas.



4. Sb₂S₅ šķīst karstā puskoncentrētā (1:1) HCl skābē, pie kam Sb reducējas par trisvērtīgu, bet daļa H₂S, kas pie tam atdalās, oksidējas par S.



5.* Metalli Zn, Fe, Sn reducē visus antimona savienojumus par brīvu Sb. Ja sakoncentrētā SbCl₃ šķīdumā, kur nav daudz brīvas HCl skābes, ieliež Fe skaidiņas un pasilda, tad Fe izspiež Sb no šķīduma: rodas melns nogulsnes. Ja uz alvas papīra (stanniola) uzliek pilienu SbCl₃, rodas melns plankums, Sb metalls.



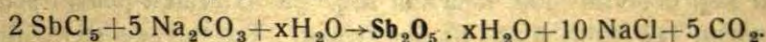
6. Mikroreakcija ar CsCl un KJ. Trisvērtīgais Sb^{III} iōns skābos šķīdumos veido divkāršas sāļis ar alkaliju halogenīdiem. Maz šķīst un labi

kristalizējas savienojumi ar ceziju. Ja šķīdumā vēl ievada J' iōnu, tad kristalli ir s a r k a n b r ū n ā krāsā un mikroskopā labi saskatāmi; reizē ar to piecvērtīgais Sb reducējas par trīsvērtīgo.

Vāji skābu analīzes pilienu uz priekšmeta stikliņa ved sakarā no vienas puses ar KJ, no otras ar CsCl graudiņu. Sākumā rodas lieli bezkrāsas cezija-antimona chlōrīda sešstūri, kas drīz vien, kad nāk sakarā ar J' iōnu, sadrūp un pārveidojas par mazākiem s a r k a n b r ū n i e m sešstūriem un zvaigznītēm. Bi... dod līdzīgu reakciju; tas iepriekš atdalāms. Tveramais daudzums 0,1 γ Sb.

Piecvērtīgā antimona reakcijas.

1. Alkaliju sārmī, karbonāti un NH₄OH nogulsnē baltu antimona pentoksīda hidrātu, Sb₂O₅ · xH₂O.



Nogulsnes var izšķīdināt konc. HCl skābē un sārmos; bet tās nešķīst ammonija hidroksidā.

2. H₂S nogulsnē oranžsarkanu pentasulfīdu, kas izšķīst ammonija sulfidā un polisulfidā, arī sārmos un veido sulfosāli, bet nešķīst ammonija karbonātā (atšķirība no As₂S₅).

3*. Ūdeņradis in statu nascendi (Gutzeit'a reakcija). Stobriņā ievieto analīzi, aplej ar H₂SO₄ (1:4), piemēram dažus graudiņus Zn metalla un piepilina dažus pilienus CuSO₄, stobriņu aizbāž ar vates kušķi un pārse dz ar filtrpapīru, kas saslapināts ar AgNO₃. Maisījumu pasilda, lai labi atdalītos ūdeņradis. Visi bez izņēmuma Sb savienojumi šādos apstākļos rada stibīnu, SbH₃, kas reaģē ar AgNO₃; rada dzeltenu plankumu, kas pēc tam kļūst melns.



Ja analizē būtu klāt arsēna savienojumi, tie dotu tādu pašu reakciju. Arī sēra savienojumi, izņemot atšķ. H₂SO₄ skābi, ar ūdeņradi in statu nascendi attīsta H₂S, kas iedarbojas ar AgNO₃. Lai novērstu varbūtēju H₂S reakciju, vates kušķi, kas atrodas stobriņa augšgalā, ielaiž pilienu svina acetāta.

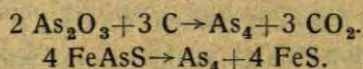
Arsēns. As = 74,96.

Kārtības skaitlis 33. Vērtība —III, +III un +V. Īp. sv. 5,7; k. p. 818° zem 36 atm. sp.

289. §. Dabā arsēns ir ļoti izplatīts sulfīdu minerālos, sevišķi piritā, kur tas pa daļai aizstāj sēru; tādu piritu sauc par m i s p i k e l u, FeAsS. Citi arsēna minerāli ir arsēna sulfīdi: realgars, As₄S₄, un auripigments,

As_2S_3 . Arī cinka un citu metālu dabiskos sulfīdos atrodas arsēns. Ja no šādiem sulfīdiem ražo sērskābi, tad As iekļūst arī sērskābē kā arsēnskābe un tālāk HCl skābē kā AsCl_3 , ja ar šādu netīru sērskābi ražo HCl skābi.

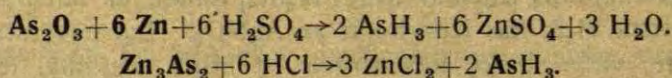
Iegūšana. Brīvu As var iegūt, ja trioksīdu, As_2O_3 , karsē kopā ar oglekli, neļaujot piekļūt gaisa skābeklim; vai arī, ja karsē mispikēlu vienu pašu. Abos gadījumos karstumā sublimējas brīvs arsēns.



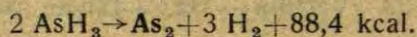
Ipašības. As var būt divās allotropās modifikācijās: metāliskā un nemetāliskā. Metāliskā modifikācija ir pelēkā krāsā; trausla, vāji vada elektrību un siltumu. Ja pelēko arsēnu karsē, tad tas sublimējas un pie 633° tā tvaika spiediens ir 1 atm. Tvaika blīvums līdz 800° atbilst formulai As_4 , bet virs 1700° formulai As_2 . Ja As tvaiku pēkšņi atdzesē ar šķidru gaisu, tad dabū dzelteno arsēnu. Tas nevada elektrību, šķīst sērogleklī un no šķīduma izkristalizējas ķīmiski nepārveidots. Tā ir arsēna nemetāliskā modifikācija. Tumsā pamazām, bet gaismā ātri dzeltenais nemetāliskais As pārvēršas par pelēko metālisko As, kas ir tā parastā, pastāvīgā modifikācija. Arsēnu pieskaita pie pusmetāliem. Elementu periodiskajā sistēmā As atrodas 3 vietas pirms cēlgāzes kriptonā, Kr; tādēļ tas var uzņemt 3 elektronus no citiem metāliem, uzlādēties negātīvi un veidot arsēnīdus. As savienojas arī ar ūdeņradi un veido gāzveidīgu arsīnu, AsH_3 . As ir pārejas elements no metāliem uz nemetāliem.

Negātīvi trīsvērtīgā (—III) arsēna savienojumi.

290. §. Arsēnūdeņradis, arsīns, AsH_3 , rodas, ja uz arsēna savienojumiem iedarbojas ar ūdeņradi in statu nascendi. Lielākā daudzumā to var iegūt, ja ar atšķ. HCl skābi sadala cinka arsēnīdu, Zn_3As_2 . Pēdējo pagatavo, sakausējot ekvivalentās attiecībās abus metālus Zn un As. Tāpat var pagatavot arī Mg un Na arsēnīdus. Tos sadala jau ūdens.



AsH_3 ir gāze bez krāsas, ar ķiploku smaku; ļoti indīga. K. p. -114° , v. p. -55° ; deg ar bāli zilganu liesmu. Tas ir endoterms savienojums un tādēļ viegli saskaldās savās sastāvdaļās; virs 400° sadalīšanās notiek acūmirklī.



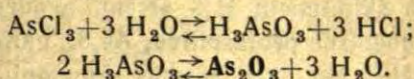
Atbrīvoto As var nogulsnēt uz stikla vai porcelāna kā As spoguļi. Šo apstākli izmanto M a r s h'a reakcijā vismazāko As zīmju (0,0001 mg As) pierādīšanai tiesas ķīmijā.

Pozitīvi trīsvērtīgā (+III) arsēna savienojumi.

291. §. Arsēna (III)-oksīds, (arsenīks), As_2O_3 , rodas kā balts pulveris, ja gaisa skābeklī sadedzina As metālu. As_2O_3 tvaika spiediens pie 800° atbilst formulai As_4O_6 , pie 1800° formulai As_2O_3 . Ūdenī tas šķīst mazā mērā: pie 0° 1,2%, pie 75° 6%. Šķīdums ir ļoti vāja skābe. Hidroksīds $As(OH)_3$ (arsēnpaskābe) brīvā veidā nav pazīstams.

As_2O_3 ir amfoters: tas šķīst skābēs un veido katiōnu As^{3+} , ko sauc par arsēnoiōnu, un šķīst arī sārmos un veido arsēnītus. Sārmu metālu arsēnīti viegli šķīst ūdenī; tos atvasina no metaarsēnpaskābes, $HAsO_2$, piem., natrija metaarsēnīts, $NaAsO_2$. Sārmzemju un smago metālu arsēnīti ūdenī šķīst maz. Sudraba arsēnīts, Ag_3AsO_3 , ir pazīstams tikai kā ortoarsēnīts. Tas ir gaišdzeltenā krāsā.

Arsēna (III)-chlōrīds, trichlōrīds, $AsCl_3$, ir šķīdums bez krāsas; gaisā kūp, k. p. -16° , v. p. 130° . To dabū, ja As metālu sadedzina Cl_2 atmosfērā, vai arī, ja As_2O_3 $180-200^\circ$ temperatūrā apstrādā ar HCl gāzi. Konc. HCl skābē tas šķīst bez sadalīšanās, bet ūdenī hidrolizējas.



Arī citi halogeni veido ar arsēnu līdzīgus savienojumus.

Arsēna (III)-sulfīds, trisulfīds, As_2S_3 , ir gaišdzeltenā krāsā. Tas rodas, ja konc. HCl skābes šķīdumā sadala $AsCl_3$ ar H_2S gāzi. Dabā tas ir sastopams kā minerāls auripigments. Tas nešķīst konc. HCl skābē, bet šķīst alkaliu un ammonija sulfīdā un veido sulfoarsēnītu.

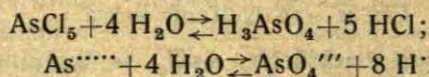
Piecvērtīgā arsēna savienojumi.

292. §. Arsēnskābe, H_3AsO_4 , rodas, ja As_2O_3 oksidē ar konc. HNO_3 skābi un šķīdumu koncentrē uz ūdens vannas; tad skābe kristalizējas lielos caurspīdīgos kristallos ar formulu $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Zemā temperatūrā pie -30° arsēnskābe kristalizējas ar lielāku ūdens daudzumu, un tad tās formula ir $H_3AsO_4 \cdot 2 H_2O$ jeb $H_7[AsO_6]$. No pēdējās formulas atvasina kompleksās arsēnmolibdēnskābes (un arī fosformolibdēnskābes) formulas. Arsēnskābe ir higroskopiska, tā pievelk ūdeni no gaisa, bet paaugstinātā temperatūrā tā atskalda visu ūdeni (atšķirībā no fosforskābes) un pārvēršas par anhidridu, As_2O_5 .

Arsēna (V)-oksīdu, arsēnskābes anhidridu, As_2O_5 , var iegūt tikai no arsēnskābes, to izkarsējot līdz sarkankvēlei, bet nevar iegūt, sadedzinot As skābeklī. Tas ir balts amorfs pulveris; no gaisa tas uzsūc ūdeni un pārvēršas par arsēnskābi.

Arsēnāti. H_3AsO_4 ir vidēja stipruma skābe. Divus H atomus viegli var apmainīt pret metaliņoniem ar neitrālizēšanu, bet trešais apmainās tikai stipri baziskā vidē. Tādēļ parastās sāļi ir otrējie arsēnāti, piem., Na_2HAsO_4 , $(NH_4)_2HAsO_4$. Ūdenī tās šķīst ar vāji bazisku reakciju (no hidrolīzes). Tikai Ag^+ ions arī neitrālā vidē veido trešējo sāli, Ag_3AsO_4 , brūnā krāsā (pirmējā un otrējā sāļi nav pazīstamas). Sārmzemju un smago metālu arsēnāti ūdenī nešķīst, bet šķīst atšķaidītās minerālskābēs, arī etiķskābē.

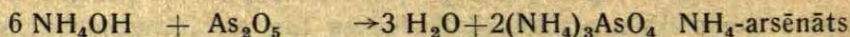
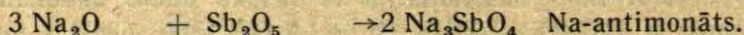
Arsēna (V)-chlorīds, $AsCl_5$, bez ūdens ir nepastāvīgs; tas atskalda chlōru un pārvēršas par $AsCl_3$. Konc. HCl skābes šķīdumā tas atrodas līdzsvarā ar arsēnskābi.



Pēc dinamiskā līdzsvara principa (63) iznāk, ka skābākā šķīdumā ir vairāk arsēniīonu, As^{+5} , bet mazāk skābā vairāk arsēnātiīonu, AsO_4^{+3} . Tiesām, no vāji skābiem šķīdumiem H_2S arsēnu nenogulsnē, bet no konc. HCl šķīdumiem tūlīt nogulsnē **pentasulfīdu, As_2S_5 ,** gaišdzeltenā krāsā. Tas nešķīst konc. HCl skābē, bet šķīst sārmos, ammonija sulfīdos un veido sulfosāļi, sulfarsēnātus. Arsēna pentasulfīds ir skābs sulfīds.

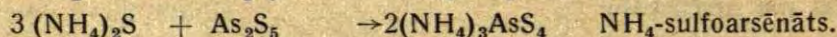
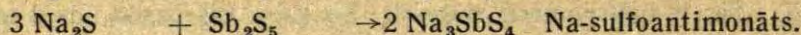
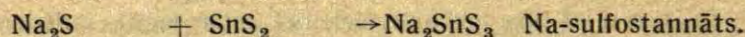
293. §. Skābi un baziski sulfīdi. Sērs var aizstāt skābekli gandrīz ikvienā oksidā, piem., H_2O un H_2S , CO_2 un CS_2 , As_2O_3 un As_2S_3 u. t. t. Tādā kārtā ikvienam oksidam atbilst sulfīds ar līdzīgu formulu. Savienojuma īpašības oksidā, protams, ir citādas nekā sulfīdā, bet vispārīgais savienojuma raksturs pa daļai paliek, ja oksīds pārvēršas par sulfīdu. Kā ir skābi un baziski oksīdi, tā ir arī skābi un baziski sulfīdi. Bazisks oksīds vai hidroksīds, savienojoties ar skābu oksīdu, veido sāli.

Bazisks oksīds + skābe oksīds → sāļi
vai hidroksīds

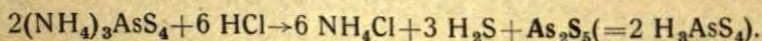


Gluži tāpat bazisks sulfīds var savienoties ar skābu sulfīdu un veidot **sulfosāli.**

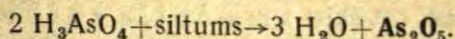
Bazisks sulfīds + skābs sulfīds → sulfosāļi



Sulfosālis, kuŗu katiōni ir K' , Na' un NH_4' iōni, viegli šķīst ūdenī, tādēļ skābie sulfīdi šķīst alkaliju un ammonija sulfīdos, bet baziskie nešķīst; šo apstākli izmanto katiōnu analizē. Teorētiski sulfosālis var atvasināt no parastajām jeb oksosālim, apmainot negātīvi divvērtīgos skābekļa atomus pret negātīvi divvērtīgiem sēra atomiem; baziskā vidē šāda apmaiņa arī faktiski ir iespējama. Pašas skābes brīvā veidā nav pazīstamas pat ūdens šķīdumos; tās tūlīn saskaldās: atdalās H_2S un nogulsņējas sulfīds, piem.,



Karstumā gluži tāpat sadalās (okso) arsēnskābe.

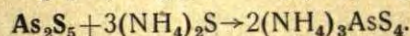
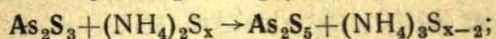
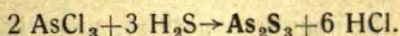


Skābie sulfīdi tā tad ir sulfoskābju anhidrīdi, gluži tāpat kā skābie oksīdi ir oksoskābju anhidrīdi. Ir iespējams arī tādas sulfosālis, kuŗās tikai daži skābekļa atomi ir apmainīti pret negātīvi divvērtīgiem sēra atomiem. Tādas maisītas okso-sulfosālis rodas, ja skāboš sulfīdus šķīdina alkaliju sārmos vai ammonija hidroksīdā.

Analītiskā praksē ir darišana ar šādiem skābiem sulfīdiem: SnS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5 , MoS_3 , WS_3 , V_2S_5 ; visi tie šķīst ammonija sulfīdā. Skābs nav SnS ; tādēļ tas šķīst tikai polisulfīdā, kas to iepriekš oksidē par SnS_2 .

Trīsvērtīgā arsēna reakcijas.

294. §. 1. H_2S Skābā šķīdumā nogulsnē gaidzeltenu trīsulfīdu; neitrālos un baziskos šķīdumos nogulsnes nerodas, jo tad veidojas ūdenī šķīstošs sulfoarsēnīts. Arsēna trīsulfīds nešķīst HCl skābē, bet viegli izšķīst a m m o n i j a k a r b o n ā t ā (atšķirība no Sn un Sb sulfīdiem), sārmos, ammonija sulfīdā un polisulfīdā; pēdējā gadījumā tas oksidējas par piecvērtīgu un veido ammonija sulfoarsēnātu.

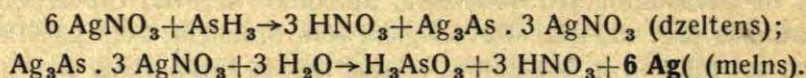


Atšķ. skābes sadala šo sulfosāli un nogulsnē pentasulfīdu, As_2S_5 .

2. $AgNO_3$ neitrālā vai vāji baziskā šķīdumā nogulsnē dzeltenu Ag_3AsO_3 , kas viegli izšķīst skābēs un ammonija hidroksīdā.

3.* Ūdeņradis in statu nascendi baziskā vidē rada gāzveidīgo arsīnu, AsH_3 , (atšķirībā no antimona). Stobriņā kopā ar analīzi ievieto dažus graudiņus Zn vai Al metalla, aplej ar $NaOH$ un uzvāra: atdalās H_2 kopā

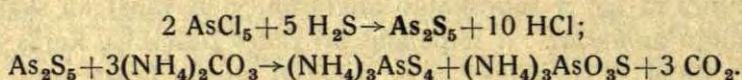
ar AsH_3 . Ja stobriņu pārsedz ar filtrpapīru, kas samērcēts AgNO_3 šķīdumā, tad uz papīra sākumā rodas dzeltens plankums, pēc tam melns (Fleitman'a reakcija).



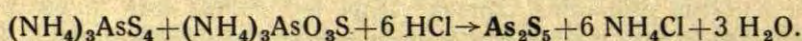
Šo reakciju nedod Sb savienojumi un piecvērtīgā As savienojumi.

Piecvērtīgā arsēna reakcijas.

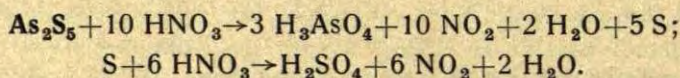
1. H_2S skābos šķīdumos nogulsnē dzeltenu pentasulfīdu, kas nešķīst konc. HCl skābē, bet šķīst a m m o n i j a k a r b o n ā t ā (atšķirība no Sb_2S_5 un SnS_2), sārmos, sārmu metālu un ammonija sulfīdos.



Ja šķīdumu paskābina, sulfosālis sadalās, un atkal izkrīt As_2S_5 .

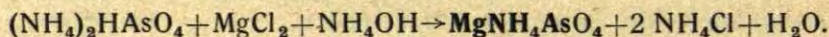


2. Konc. kūpoša HNO_3 skābe oksidē As_2S_5 par arsēnskābi un sērskābi.

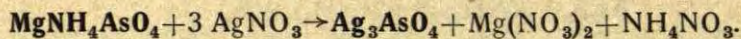


Šķīdumu iztvaicē gandrīz sausu, atlikumu uzņem ar ūdeni, neitrālīzē ar NH_4OH un izdara šādas reakcijas:

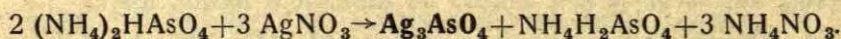
3.* $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (magnēzija mikstūra, 232) neitrālā un baziskā vidē nogulsnē baltu magnēzija ammonija arsēnātu.



Nogulsnes šķīst skābēs. Ja nogulsnes nofiltrē, vienreiz izmazgā ar ūdeni un uz filtra aplej ar AgNO_3 , tās kļūst brūnas.

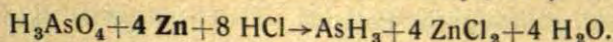


4.* AgNO_3 neitrālā vai vāji baziskā šķīdumā nogulsnē brūnu trešējo sudraba arsēnātu, kas šķīst skābēs un ammonija hidroksidā.



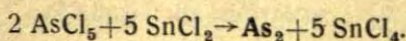
5. Ūdeņradis in statu nascendi skābā vidē ($\text{Zn} + \text{HCl}$) ar visiem arsēna savienojumiem rada arsīnu, AsH_3 ; to konstatē ar AgNO_3 šķīdumā

saslapinātu filtrpapīru, ko pārklāj pār stobriņu. Sākumā rodas dzeltens plankums, kas drīz kļūst melns (Gutzeit'a reakcija, 272).



Skābā vidē šādu reakciju dod arī Sb savienojumi.

6.* Konc. SnCl_2 šķīdums konc. HCl skābē reducē visus arsēna savienojumus par brīvu As, kas pamazām izkrīt kā brūnas nogulsnes (Betendorf'a reakcija).



Reakcija izdodas tikai tad, ja lieto konc. SnCl_2 šķīdumu, ko pielej lielā pārākumā. Mazi As daudzumi parādās tikai pēc dažām minūtēm. Analīzes maisījums jāuzkarsē.

7. Sausa reakcija. Ja sausu analīzi karsē ar sodu uz ogles, rodas ķiploku smaka.

Molibdēns. Mo = 96,0.

Kārtības skaitlis 42. Vērtība II, III, IV, V un VI. Īp. sv. 10,2; k. p. 2620°.

295. §. Dabā Mo sastopams kā molibdēna spīde, MoS_2 , retāk kā vulfenīts, PbMoO_4 .

Iegūst Mo metālu no dioksīda, MoO_2 , to reducējot ar termīta paņēmienu (238).

Īpašības. Mo ir balts kā sudrabs metāls, ļoti ciets un sīksts. Istabas temperatūrā tas ir pastāvīgs, bet pie 600° tas sadeg ar gaisa skābekli par dzeltenpelēku trioksīdu MoO_3 .

Vispastāvīgākie ir sešvērtīgā Mo savienojumi. Visi citi savienojumi ja tos karsē gaisā vai oksidē ar HNO_3 , pārvēršas par MoO_3 , molibdēnskābi vai molibdātiem. MoO_3 ir skābs oksīds; nešķīst ūdenī, bet šķīst amonjakā un sārmos. Parastā laboratorijas sāls ir ammonija heptamolibdāts, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, kas kristalizējas no neitrāliem šķīdumiem. Ja molibdāta šķīdumu ūdenī paskābina ar kādu stipru minerālskābi, tad izkrīt baltā amorfa molibdēnskābe, H_2MoO_4 , kas izšķīst minerālskābes pārākumā. No konc. HNO_3 šķīduma kristalizējas molibdēnskābes monohidrāts, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koši dzeltenā krāsā, kas grūti šķīst konc. minerālskābēs, bet viegli šķīst amonjakā un sārmos.

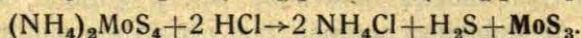
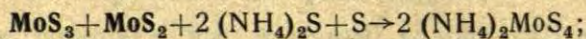
Reakcijas.

1. Reducētāji Zn, Sn, Sn^{II} , Fe^{II} un Hg' skābos šķīdumos reducē sešvērtīgā molibdēna savienojumus par piecvērtīgiem zilā krāsā un tālāk par trīsvērtīgiem brūnā krāsā.

2. H_2S skābos šķīdumos sākumā dod zilu nokrāsu, pēc tam nepilnīgi nogulsnē molibdēnu kā brūnu MoS_3 , kas pa laikam satur arī MoS_2 . Pa daļai sulfidi pāriet kolloidā stāvoklī un paliek šķīdumā.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pārvērš molibdātus par sulfomolibdātiem tumšbrūnā krāsā, kas vienmēr ir atrodami III grupas filtrātā, ja analizē ir klāt Mo. Ja šo filtrātu paskābina, nogulsnējas MoS_3 .

4. Molibdēna sulfidi šķīst ammonija polisulfidā un veido sulfosāli, $(\text{NH}_4)_3\text{MoS}_4$. Skābā vidē sulfosālis atkal sadalās.



5. MoS_3 nešķīst puskonc. HCl skābē, bet šķīst KOH ārmā, tādēļ katiōnu gaitā tas paliek kopā ar As_2S_5 , un konc. HNO_3 skābe to oksidē par molibdēnskābi. Ja šķīdumu iztvaicē līdz mazam tilpumam, atlikumam pieliek NH_4OH pārākumā, tad ar Mg mikstūru (232) var nogulsnēt arsēnātiōnu kā $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$; šķīdumā paliek molibdāts. Ar filtrātu var izdarīt šādas pārlicināšanās reakcijas.

6. Na_2HPO_4 (tikai 1—2 pilieni) šķīdumā, kas satur HNO_3 un NH_4NO_3 , dod dzeltenas nogulsnes $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

7.* $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ skābā šķīdumā dod brūnu nokrāsu vai lielas sarkanbrūnas nogulsnes, kas viegli izšķīst sārmos.

8.* KCNS skābā šķīdumā dod ar molibdēnskābi sarkanu nokrāsu, ja pieliek klāt kādu reducētāju, piem., SnCl_2 . Nokrāsa pieder kompleksam piecvērtīgā molibdēna rodanīdam, kas šķīst arī ēterī.

9.* **Konc. H_2SO_4 .** Ja molibdēna savienojumus iztvaicē ar konc. H_2SO_4 , tad atlikums pēc atdzišanas ir zilā krāsā.

10. Pb^{2+} , Hg^{2+} un Ag^+ iōni neitrālos molibdāta šķīdumos dod nogulsnes, kas šķīst atšķ. HNO_3 skābē.

Volframs. W = 184,0.

Kārtības skaitlis 74. Vērtība II, IV, V un VI. Īp. sv. 19,3; k. p. 3380°.

296. §. **Dabā** W sastopams kā minerāli šelīts, CaWO_4 , volframīts, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, u. c., kur W ir pozitīvi sēšvērtīgs.

Iegūst W metālu, reducējot oksīdu ar ūdeņradi pie apm. 1000° pulvera veidā, ko sapresē stabiņos un sakausē, laižot caur tiem stipru elektrības strāvu.

Ipašības. W ir tērauda pelēkumā, trausls metāls. Karstumā sadeg ar gaisa skābekli par dzeltenu trioksīdu, WO_3 .

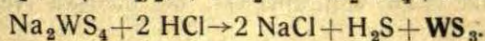
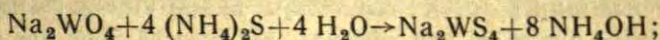
Vispastāvīgākie ir sešvērtīgā W savienojumi ar skābekli. Visi citi savienojumi, gaisā karsēti, pārvēršas par WO_3 vai volframātiem. WO_3 ir skābs oksīds, šķīst sārmos; bet ja tas ir stipri izkarsēts, tad to var pārvērst šķīdumā, tikai sakausējot ar Na_2CO_3 .

Reakcijas.

1. **Stipras minerālskābes HCl, HNO₃ un H₂SO₄** aukstumā nogulsnē no volframātu šķīdumiem baltu volframskābes monohidrātu, $H_2WO_4 \cdot H_2O$, kas nešķīst šo skābju pārākumā. Karstumā tas zaudē ūdeni un pārvēršas par dzeltenu volframskābi, H_2WO_4 . Ja šķīdumā atrodas metavolframāts, piem., $Na_2W_4O_{13}$, tad nogulsnes rodas tik pēc ilgākas vārīšanas. Tartrātu klātbūtē rodas kompleksi, un tad nogulsnes neizkrīt.

2. **H₂S** skābos šķīdumos nogulsnes nedod.

3. **(NH₄)₂S** arī nedod nogulsnes, bet pārvērš volframātu par sulfovolframātu citrondzeltenā krāsā, kas paliek III grupas filtrātā. Ja šķīdumu paskābina, izkrīt gaišbrūns WS_3 , bet pa daļai paliek arī šķīdumā kā kolloids.



Ja WS_3 karsē vaļējā tīgelī, tad gaisa skābeklis to oksidē par WO_3 .

4. **FeSO₄** ar volframātiem dod brūnas nogulsnes, WO_2 , bez iepriekšējas zilās nokrāsas (atšķirībā no molibdāta).

5. **SnCl₂** sākumā dod dzeltenu nokrāsu, bet ja pēc tam paskābina ar HCl un uzvāra, rodas skaistas zilās nogulsnes. Ļoti jūtīga reakcija.

6. Spēcīgi reducētāji kā Zn un Sn skābā šķīdumā reducē volframskābi par zilu piecvērtīgu savienojumu.

7. **Svina acetāts un merkuronitrāts** neitrālos šķīdumos dod baltas nogulsnes. Šīs nogulsnes nevar izšķīdināt atšķ. minerālskābēs, jo paliek pāri volframskābe, kas nešķīst.

Vanadijs. V = 50,96.

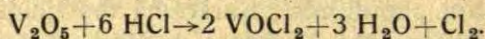
Kārtības skaitlis 23. Vērtība II, III, IV un V. Īp. sv. 5,8; k. p. 1720°.

297. §. **Dabā V** ir sastopams kā minerāls vanadinīts, $Pb_5(VO_4)_3Cl$, un patronīts, kas satur V_2S_5 . Mazā daudzumā V atrodams arī augsnā.

Iegust V metālu no oksīdiem, reducējot ar termīta paņēmieni.

Īpašības. V ir ļoti ciets pelēkbalts metāls. Gaisā ļoti pastāvīgs. Baltās kvēles temperatūrā savienojas ar C par karbīdu, VC, un ar slāpēkli par nitrīdu, VN.

V veido savienojumus, kur tas ir div- līdz piecvērtīgs. Augstākais skābekļa savienojums, V_2O_5 , sarkanbrūnā krāsā ir vandijskābju (orto-, piro- un meta-) anhidrīds; ūdenī tas šķīst maz, bet viegli šķīst bazēs. Neitrālos šķīdumos pastāvīgi ir metavanadāti. Parastie laboratorijas savienojumi ir ammonija metavanadāts, NH_4VO_3 , un pentoksīds, V_2O_5 . Pentoksīds šķīst arī stiprās skābēs, bet tad tas darbojas kā spēcīgs oksidētājs. Karstā konc. HCl skābē V_2O_5 reducējas par zilu četrvērtīgu vanadilsāli, pie kam atdalās brīvs Cl_2 .



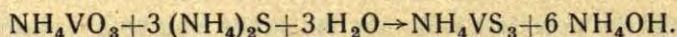
Četrvērtīgās vanadilsālis ir amfoterā: skābēs tās šķīst ar zilu krāsu, pie kam rodas vanadiliõns, VO^{2+} . Ja šķīdumu neitrālīzē, izkrīt iepelēkas nogulsnes, $V_2O_2(OH)_4$, kas stiprās bazēs šķīst ar brūnu nokrāsu un veido vanadītus, piem., $Na_2V_2O_5$.

Atkarībā no reducētāja dabas un stipruma, skābā vidē vanadija savienojumi var reducēties par zaļām trīsvērtīgām vanadilsālim vai divvērtīgām vanadilsālim violetā krāsā. Divvērtīgie un trīsvērtīgie vanadija savienojumi ir spēcīgi reducētāji. Skābā vidē gaisa skābeklis tos pamazām oksidē par zilām vanadilsālim, bet baziskā vidē par vanadātiem bez krāsas.

Reakcijas.

1. H_2S skābos šķīdumos reducē vanadātus par vanadilsālim: šķīdums kļūst zils.

2. $(NH_4)_2S$ pārvērs vanadātus par labi šķīstošiem sulfovanadātiem ķiršu sarkanā krāsā:



Kad III grupas filtrātu paskābina, tad izkrīt V_2S_5 . Sulfovanadāta sadalīšanās tomēr ir nepilnīga, un vanadijs daļai paliek šķīdumā. Konc. HNO_3 skābe karstumā oksidē pentasulfīdu par vandijskābi.

3. H_2O_2 skābos šķīdumos dod ar vanadija savienojumiem raksturīgu sarkanbrūnu nokrāsu, kas pazūd no reaģenta pārākuma.

4. Spēcīgi reducētāji kā Zn , Cd , Al skābos šķīdumos reducē vandijskābi pakāpeniski par zilu vanadilsāli, zaļu vanadisāli un beidzot par violetu vanadosāli.

5. NH_4Cl , ja to pieliek sausā veidā, ar koncentrētiem vanadātu šķīdumiem dod baltas nogulsnes — ammonija metavanadātu, NH_4VO_3 .

6. $HgNO_3$ neitrālos un vāji slāpēkļskābos šķīdumos nogulsnē baltu $HgVO_3$.

7. $Pb(NO_3)_2$ neitrālos šķīdumos nogulsnē dzeltenu svina metavanadātu.

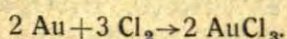
8. $BaCl_2$ (bet ne Ca - vai Sr -chlōrīds) nogulsnē neitrālos šķīdumos dzeltenu barija metavanadātu, kas karstumā kļūst balts.

Zelts (Aurum). Au = 197,2.

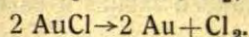
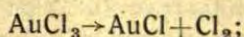
Kārtības skaitlis 79. Vērtība I un III. Īp. sv. 19,3; k. p. 1063°.

298. §. Dabā zelts ir sastopams ļoti reti, kā tīr radnis kvarca dzīslās. Tur, kur kvarcs ir sairis, zelts ir nokļuvis starp vaļējām smiltīm.

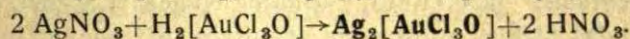
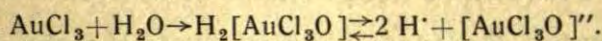
Īpašības. Zelts ir dzeltenā krāsā, miksts, viegli kaļams un ar ļoti lielu īpatnējo svaru. Zeltu var izspiest 0,2 μ biezās lapiņās. Elektrību tas vada gandrīz tikpat labi kā varš. Gaisā ir pastāvīgs, arī paaugstinātā temperatūrā. Visi zelta savienojumi karstumā sadalās, atbrīvojas Au metalls. Zelts ir visu cēlmetallu paraugs, metallu karalis; tādēļ HNO_3 un HCl skābju maisījumu, kurā zelts šķīst, sauc par karaļūdeni. Istabas temperatūrā samalcināts zelts šķīst alkaliju cianīdos, ja klāt ir kāds oksidētājs, piem. gaisa skābeklis. Paaugstinātā temperatūrā pie 100° zelts savienojas arī ar gāzveidīgu chlōru un veido zelta trichlōrīdu, aurichlōrīdu.



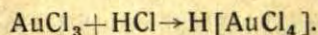
Pie 200° trichlōrīds atskalda chlōru un reducējas par aurochlōrīdu, bet vēl augstākā temperatūrā aiziet viss chlōrs un rodas brīvs Au metalls.



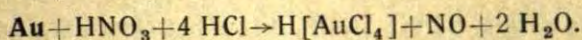
AuCl_3 ir dzeltenā krāsā; tas ir ļoti higroskopisks; ūdeni šķīst ar skābu reakciju, ne no hidrolizes, bet tādēļ, ka rodas kompleksa trichlōro-oksozeltskābe, jo AgNO_3 no šķīduma nenogulsnē viss AgCl , bet $\text{Ag}_2[\text{AuCl}_3\text{O}]$. Visi trīs chlōra atomi te ir saistīti kompleksa iekšējā sfairā un iōnu veidā neatskaldās.



Ja AuCl_3 izšķīdina HCl skābē, rodas kompleksa tetrachlōrzeltskābe.



Tā rodas arī tad, ja Au metallu izšķīdina karaļūdeni.



Ir pazīstamas šās skābes sālis, piem. $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

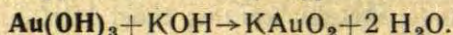
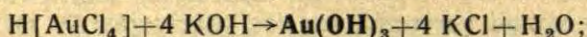
Ja AuCl_3 izšķīdina sārmā, tad sākumā rodas nogulsnes, aurichidriksīds, $\text{Au}(\text{OH})_3$, kas viegli atskalda ūdeni un veido metaformu, $\text{AuO}(\text{OH})$. Tas ir amfoters: šķīst HCl skābē un veido AuCl_3 resp. $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, un šķīst arī sārmā un veido aurātu ar aniōnu AuO_2' , piem. $\text{KAuO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Vispār var teikt, ka trīsvērtīgā zelta savienojumi šķīdumā neveido elementāru katiōnu, bet veido kompleksus, kur Au atrodas aniōna sastāvā.

Arī vienvērtīgā zelta savienojumi šķīdumā neveido elementāru katiōnu, bet kompleksus. Vienvērtīgie savienojumi nav pastāvīgi: tie viegli disproportionējas par trīsvērtīgiem un brīvu zeltu. Analitiskā praksē ir darīšana ar trīsvērtīgā zelta savienojumiem.

299. §. Reakcijas.

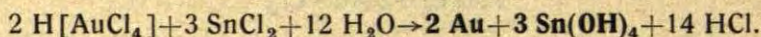
1. **Alkaliju sārmī** no koncentrētiem šķīdumiem nogulsnē sarkanbrūnu amfoteru aurihidroksidu, kas izšķīst reaģenta pārākumā kā aurāts.



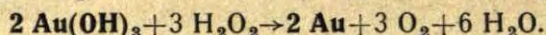
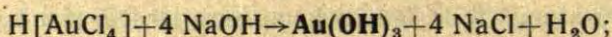
2. **Ammonija hidroksīds** nogulsnē savienojumu netirā dzeltenā krāsā ar formulu $\text{AuN}_2\text{H}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; sausā veidā tas ir eksplozīvs un sadalās no siltiena.

3. **Reducētāji:** Fe^{2+} , Sn^{2+} , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2SO_3 un metalli Zn, Cu u. c. reducē zelta savienojumus par brīvu zeltu.

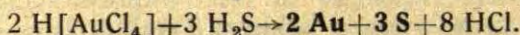
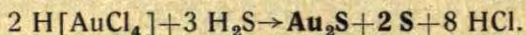
Sevišķi raksturīga un ļoti jūtīga ir reakcija ar stannoiōnu, Sn^{2+} . Tas reducē zelta savienojumus par brīvu metālu, kas paliek šķīdumā kolloidā stāvoklī, pie kam Sn^{2+} oksidējas par Sn^{4+} un hidrolizējas. Abu kolloīdu maisījums atkarībā no Au koncentrācijas ir sārtā vai purpursarkanā krāsā.



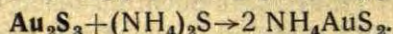
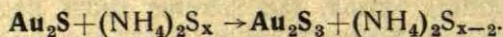
4. **Bazisks H_2O_2 šķīdums** attīsta O_2 , pie kam zelta savienojumi reducējas par brīvu zeltu (melns nogulsnes vai tumšzils šķīdums).



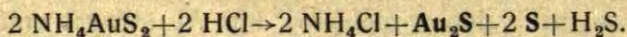
5. **Sērūdeņradis.** Ja $\text{H[AuCl}_4]$ šķīdumā ievada H_2S gāzi, tad istabas temperatūrā rodas melns aurosulfīda nogulsnes, bet paaugstinātā temperatūrā H_2S reducē zelta savienojumus par brīvu metālu.



Aurosulfīds nešķīst karstā HNO_3 skābē, bet šķīst karaļūdenī un ammonija polisulfīdā, pie kam oksidējas par trīsvērtīgu aursulfīdu un šķīdumā pāriet kā ammonija sulfoaurāts.



Ja šo sulfoaurāta šķīdumu paskābina, tad atkal izkrit vienvērtīgais aurosulfīds, un atskaldās brīvs sērs.



Platīns. Pt = 195,2.

Kārtības skaitlis 78. Galvenās vērtības II un IV. Īp. sv. 21,5; k. p. 1770°.

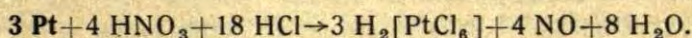
300. §. Dabā platīns ir sastopams kā tirradnis, bet vienmēr sakausējumā ar citiem metāliem: pallādiju, Pd, rodiju, Rh, osmiju, Os, ruteniju, Ru, un iridiju, Ir. Šos pavadoņus sauc par *platinametāliem*; tie ir vēl retāki nekā platīns.

Tīru platīnu iegūst, izšķīdinot platīna rūdu karaļūdenī un ar analītiskām reakcijām atdalot platīnu no citiem metāliem.

Īpašības. Platīns ir pelēkbalts metāls, viegli kaļams, sametināms un stiepjams; labi vada elektrību un siltumu. Istabas temperatūrā un arī karstumā ir pastāvīgs pret skābekli, mitrumu un H₂S. Istabas temperatūrā to lēni oksidē tikai karaļūdens. Paaugstinātā temperatūrā ar platīnu savienojas sērs un ogleklis; baziskā vidē karstumā to oksidē gaisa skābeklis, vēl vieglāk skābeklis in statu nascendi (no sakausēta KNO₃ un peroksidiem). Arī karsta ļoti koncentrēta sērskābe to lēni oksidē. Sarkanā kvēlē ar samalcinātu platīnu savienojas arī gāzveidīgs chlōrs. Tomēr pret ķīmisko iedarbību platīns ir visizturīgākais metāls; no tā izgatavo tiģeļus, bļodiņas un elektrodus laboratorijas un rūpniecības vajadzībām.

Platīns (un arī citi plātīna metāli) ir pazīstami kā vērtīgi katalizātori. Platīns uzsūc ūdeņradi un skābekli un atdala tos in statu nascendi. Savienojumos platīns parasti ir divvērtīgs vai četrvērtīgs. Pastāvīgāki un svarīgāki ir četrvērtīgie savienojumi. Abās oksidācijas pakāpēs platīns veido kompleksus aniōnus, bet neveido elementārus katiōnus. Koordinācijas skaitlis četrvērtīgā platīna savienojumiem ir 6, divvērtīgā 4.

Četrvērtīgā platīna savienojumus iegūst, šķīdinot Pt metālu karaļūdenī; rodas kompleksa heksachlōrplatīnskābe.

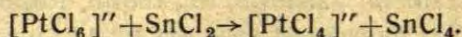


Brīvu skābi var iegūt kristalizētā veidā kā heksahidrātu, H₂[PtCl₆] · 6 H₂O, oranždzeltenā krāsā. Karsējot var atdalīt 4 molekulas ūdens un tad paliek dihidrāts H₂[PtCl₆] · 2 H₂O jeb [H₃O]₂ · [PtCl₆], ko uzskata par hidroksoniņa chlōrplatīnātu. Ja mēģina atņemt vēl vairāk ūdens, tad sadalās viss savienojums par PtCl₄, HCl un H₂O. Ar kalija un ammonija iōniem chlōrplatīnskābe veido citrondzeltenas sāļi K₂[PtCl₆] un (NH₄)₂[PtCl₆], kas grūti šķīst ūdenī un atšķaidītās skābēs. Ammonija chlōrplatīnāta veidā platīnu atdala no citiem metāliem. Ja šo sāli sausu stipri izkarsē, tā sadalās un pāri paliek brīvs platīns melna pulvera veidā, ko var sakausēt par kompakto metālu.

Platīna tetrachlōrīdu, PtCl₄, iegūst no heksachlōrplatīnskābes, to sadalot ar karsēšanu chlōra atmosfērā līdz 350°. Tas ir sarkanbrūns pul-

veris. Ja to šķīdina HCl skābē, tad atkal rodas $H_2[PtCl_6]$, bet ūdenī rodas tetrachlōrdihidroksoplatīnskābe, $H_2[PtCl_4(OH)_2]$.

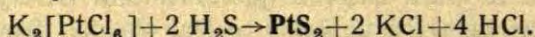
No divvērtīgā platīna savienojumiem svarīgākie ir tetrachlōrplatīnskābe un no tās atvasinātie tetrachlōrplatīnīti. Tos iegūst, ja heksachlōrplatīnskābi vai chlōrplatīnātus skābā vidē reducē ar $SnCl_2$.



Parastākā sāls ir kalija tetrachlōrplatīnīts, $K_2[PtCl_4]$, kas kristalizējas skaistās granātsarkanās prizmās un nav higroskopiska. No tās var pagatavot citus divvērtīgā platīna kompleksus. Techniski svarīgs ir barija tetra-cianplatīnīts, $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4 H_2O$. To lieto par ekrāna materiālu rentģenoteknikā, jo Rentģena staros šī viela spīd.

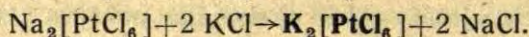
Reakcijas. Kvalitatīvā analizē parasti darišana ir ar četrvērtīgā platīna savienojumiem, ar chlōrplatīnātiem.

1. Sērūdeņradis aukstumā lēni, bet paaugstinātā temperatūrā tūlī nogulsnē tumšbrūnu platīna disulfīdu.



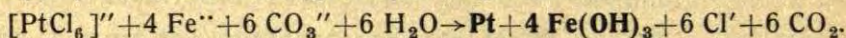
PtS_2 nešķīst minerālskābēs, bet viegli šķīst karaļūdenī, pie kam rodas heksachlōrplatīnskābe; grūti šķīst ammonija sulfīdā, vieglāk polisulfīdā, pie kam rodas komplicēta sastāvā sulfosāls. Ja sulfosāli paskābina, tā sadalās, un atkal izkrīt platīna disulfīds.

2. Kalija un ammonija sālis no chlōrplatīnāta šķīdumiem nogulsnē citrondzeltenu kalija resp. ammonija chlōrplatīnātu.



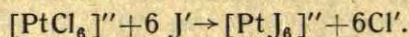
Stiprās minerālskābēs nogulsnes pa daļai šķīst, bet šķīdība pamazinās, ja pielej alkoholu.

3. $FeSO_4$ nereducē chlōrplatīnātus skābā vidē (atšķirība no zelta); bej ja pielej $FeSO_4$, šķīdumu neitrālīzē ar Na_2CO_3 un uzvāra, tad viss Pt reducējas par metālu un nogulsnējas kā pulveris.



4. $SnCl_2$ skābā vidē reducē chlōrplatīnātu par chlōrplatīnītu.

5. KJ ar chlōrplatīnātiem rada tumšbrūnu nokrāsu: jōds apmaina chlōru kompleksa iekšējā sfairā.



Titāns. Ti = 47,90.

Kārtības skaitlis 22. Vērtība III un IV. Īp. sv. 4,49; k. p. ap 1800°.

301. §. Dabā Ti ir sastopams kā TiO_2 minerālos rutilā un anatazā un kā $FeTiO_3$ ilmenītā. Mazā daudzumā TiO_2 atrodas visos silikātu iežos, kur tas aizstāj SiO_2 . Latvijas māli satur ap 1% TiO_2 . Zemes garozā Ti ir ap 0,6% pēc svara.

Iegūst Ti metālu no chlōrīda, $TiCl_4$, to karsējot ar natrija hidrīdu, NaH .

Īpašības. Amorfs Ti ir pelēks pulveris; sakausēts izskatās tēraudam līdzīgs. Istabas temperatūrā Ti ir ļoti trausls, bet sarkanā kvēlē kaļams un stiepjams. Diezgan labi vada elektrību. Pie 600° savienojas ar skābekli par TiO_2 , pie 800° ar slāpēkli par nitrīdu, TiN .

Visparastākais Ti savienojams ir TiO_2 . Tas ir amfoters. TiO_2 šķīst konc. H_2SO_4 (stipri izkarsētu TiO_2 sakausē ar $KHSO_4$ un izšķīdina aukstā ūdenī) un veido titānisulfātu, $Ti(SO_4)_2$. Ja TiO_2 sakausē ar sārmjiem, rodas ortotitānāti, piem. Na_4TiO_4 . Abi savienojumi ūdenī hidrolizējas: aukstumā rodas titānskābe, H_4TiO_4 (pareizāk $TiO_2 \cdot xH_2O!$), karstumā metatitānskābe, H_2TiO_3 . Titānskābe vieglāk šķīst atšķ. minerālskābēs nekā sārmos, tādēļ jāpieņem, ka pārsvarā ir bāzes raksturs. Metatitānskābe šķīst grūti arī atšķ. minerālskābēs.

Bezūdens $TiCl_4$ ir šķidrums; v. p. 136° , k. p. — 23° . Ar ūdeni tas hidrolizējas. TiF_4 ir cieta viela. Ūdenī tā veido kompleksu skābi, $H_2[TiF_4(OH)_2]$, ar H_2F_2 kompleksu heksafluortitānskābi, $H_2[TiF_6]$, kuņas kalija un amonija sāļi maz šķīst ūdenī un labi kristalizējas.

Ir pazīstamas arī baziskas $t i t a n i l$ sāļi, piem. titanilsulfāts, $TiOSO_4$. Spēcīgi reducētāji (Zn, Sn) skābā vidē reducē četrvērtīgās titānisāļi, kas ir bez krāsas, par $v i o l e t ā m$ trīsvērtīgām titānosāļim. Pēdējās var arī iegūt, ja Ti metālu izšķīdina aukstā atšķ. H_2SO_4 vai HCl skābē. Trīsvērtīgās sāļi ir spēcīgi reducētāji, piem. spēj reducēt perchlōrātus. Tās lieto kvantitatīvā analizē (titānometrija) un rūpniecībā krāsošanas teknikā.

Reakcijas.

Analizes gaitā Ti izkrīt III katiōnu grupā. No citiem šās grupas katiōniem to var atšķirt, karstumā hidrolizējot ar ilgu vārīšanu ļoti atšķaidītu (0,1 gr TiO_2 uz 300—400 cm^3 ūdens) sulfātu šķīdumu (Fe^{+++} iepriekš jāreducē par Fe^{+}): izkrīt metatitānskābe, H_2TiO_3 . To izšķīdina dažos pilienos konc. H_2SO_4 skābes, atšķaida ar ūdeni un ar šķīdumu izdara pārlicināšanās reakcijas.

1.* H_2O_2 sērskābes vidē dod peroksītānsērskābi, $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$, kas atšķ. šķīdumā ir dzeltēna, koncentrētā oranžsarkana. Šo reakciju var izdarīt arī ar II grupas filtrātu. Vanadijskābe dod tādu pašu reakciju.

2. **Sārmi** nogulsnē baltu titānskābi, kas gandrīz nemaz nešķīst reaģenta pārākumā, bet šķīst minerālskābēs.

3. Na_2CO_3 , NH_4OH un $(NH_4)_2S$ arī nogulsnē baltu titānskābi.

4. **Reducētāji Zn, Sn** reducē četrvērtīgās Ti sāļi (vislabāk atšķ. HCl skābes šķīdumā) par $v i o l e t ā m$ trīsvērtīgām titānosāļim.

Vinskābe un tartrāti veido kompleksus ar Ti savienojumiem. Nogulsnēšanas reakcijas tartrāta iōna klātbūtē neizdodas.

Alfabētisks satura rādītājs

	Lp. p.		Lp. p.
Absolūtā nulle	14	— spīde	281
— temperatūra	15	— sālis	282—283
Acetātiņa reakcijas	163	— tetroksīds	283
Agāts	220	Antimonāti	283
Aizsargkolloīdi	108	Antimonīti	282
Aktīvo masu likums	82	Antimonskābe	283
Alauni	239	Antimonilgrupa	282
Albīts (laukšpats)	226	Antimonūdeņradis, stibīns	281
Allotropija	22	Apatīts	210
Alumīnāti	239	Apstrādāšana ar NaOH	123
Alumīnija hidroksīds	239	— ar sērskābi	122
— oksiacetāts	240	Aptuvena molekulsvara noteikš.	40—41
— oksīds	238	Arsēna allotrop. modifikācijas	286
— reakcijas	240	— reakcijas	289
Alumīnijs	238	— pentachlōrīds	288
Aluminotermija	238	— pentasulfīds	288
Alva	276	— pentoksīds	287
Alvas akmens	276	— trichlōrīds	287
— chlōrīds	278	— trioksīds, arsēniks	287
— dioksīds	278	— trisulfīds	287
— disulfīds	279	Arsēnāti	288
— mēris	277	Arsēnātiņš	288
— oksīds un hidroksīds	277	Arsēnīdi	286
— sulfīds	278	Arsēnīti	287
— tetrachlōrīds	279	Arsēns	285
Alvskābe	278	Arsēnskābe	287
Ambigonīts	225	Arsēnūdeņradis, arsīns	286
Ammonija arsēnāts	288	Atoma kodols	65
— dzelzs alauns	248	— modelis	65
— iōna reakcijas	173	— numurs	66
— molibdāts	291	— tilpums	71
— polisulfīda pagatavošana	136	Atomi	23
— sulfarsēnāts	289	Atomsvara noteikšanas principi	35
Analizē un sintezē	21	Atomsvars	29
Anatāzs	298	Augstākās pakāpes savienojumi	100
Aniōnu analīze	149	Aurichlōrīds	295
— atdalīšanas schēmas	150	Aurichidroksīds	295
— iedalīšana grupās	150	Auripigments	285
— nosaukumi	111	Aurochlōrīds	295
— novārījums ar sodu	150	Aurosulfīds	296
— reducēšana	118, 130	Autokompleksas sālis	273
— tabula	151	Autokatalīze	182
Antimona oksīds un hidroksīds	282	Azīdi	175
— pentoksīds	283	Avogadro likums (hipotēze)	19

	Lp. p.		Lp. p.
Balināmie kaļķi, chlorkaļķi	197	Ceturtā (IV) kationu grupa, tabula	148
Baltā alva	277	Cianīdi vienkāršie un kompleksie	167
Baltais fosfors	211	Cianīona reakcijas	168
Barija hidroksīds	237	Cianūdeņraža skābe	166
— oksīds	236	Ciets ūdens	162
— peroksīds	236	Cinkāti	259
— reakcijas	245	Cinka baltums	259
— sulfāta pārvērš. par karbonātu	92	— ferrocianīds	260
— tetracianplatīnīts	298	— māns	259
Barīts	236	— oksīds un hidroksīds	259
Bazes	54	— reakcijas	260
— jēdziens	51	— sālis	260
— stiprums	55, 71, 97	Chalcedons	220
Berlīnes zilums	249	Chalkopirīts	270
Bertoleja (Berthollet) sāls	157	Chlōrapskābe	196
Bettendorf'a reakcija	291	Chlōra oksīdi	196—202
Binārie savienojumi	109	Chlōrāti	199
Biotīts	228	Chlōrātiōna reakcijas	200
Bismuta oksīds un hidroksīds	268	Chlōriōna reakcijas	195
— reakcijas	268	Chlōrkaļķi, balināmie kaļķi	197
— sālis	268	Chlōrpārskābe	201
— spīde	267	Chlōrplatīnāti	297
Bismutisālis	268	Chlōrskābe	199
Bismutskābe	268	Chlōrūdeņradis	195
Bisulfāti	189	Chrōma dzelzs rūda	241
Bisulfīti, hidrosulfīti	187	— hidroksīds	242
Boila-Mariota likums	14	— trioksīds	242
Boksīts	238	Chromātiōna reakcijas	245
Boracīts	216	Chromāti un dichrōmāti	243
Boraks	216	Chrōmilchlōrīds	196
Borāti	218	Chrōmisālis	242
Bora trioksīds	217	Chrōmiōna reakcijas	245
Boronatrokalcīts	216	Chrōmīts	242
Bornitrīds	217	Chrōmosālis	242
Borskābe	217	Chrōmskābes anhidrīds	244
— -es ēsteri	218	Cinobrs	264
— -s reakcijas	218	Dalamības robeža	9
Brauna kustība	107	Daltona likums	16
Braunīts	254	Darbīgo masu likums	82
Brompaskābe	204	Dializātors	106
Bromātiōna reakcijas	205	Dialize	106
Bromskābe	205	Diciāns	167
Bromūdeņradis	204	Dichrōmāti	243
Brūnā dzelzs rūda	246	Dielektriskā kontanta	46
Buferu šķīdumi	90	Difūzija, šķīdumā	37
Bunzena deglis	114	Dilonga un Pti likums	35
Celestīns	234	Dimants	160
Cēlgāzes jēdziens	68	Dipolmoments	46
Centrālatoms	102	Disociācija, elektrolītiskā	45

	Lp. p.		Lp. p.
— termiskā	48	Ferrocianūdeņraža skābe	169
— un osmētiskais spiediens	49	Ferriiōna reakcijas	248
— -s konstanta	87	Ferrosālis	247
— -s pakāpe, grāds	50	Ferrosilīcijs	220
Dispersās sistēmas	106	Filtrēšana	130
Divkārsās sālis	105	Fleitmaņa reakcija	290
Dolomīts	230	Fluoriōna reakcija	193
Dzeltenā asinssāls	248	Fluorīts	192, 232
Dzeltenais arsēns	286	Fluors	192
Dzelzs	246	Fluorsilīcijūdeņraža skābe	221
— niķeļa olis	252	Fluorsilīkātiōna reakcijas	222
— oksīdi un hidroksīdi	247	Fluorūdeņradis	193
— špats	246	Formulas aplēšana	43
— sālis	247	— empiriskās	33
— vitriols	248	— racionālās	33
Dzēsti (veldzēti) kaļķi	233	— struktūras	33
Dzīvsudraba oksīds	264	Fosfāti	214
— sālis	265	Fosfatiōna reakcijas	215
— reakcijās	266	Fosfīns	211
Divvērtīgās alvas sālis	278	Fosfīti	214
— dzelzs sālis	247	Fosfora allotropie veidi	211
— dzīvsudraba sālis	265	Fosfora chlōrīdi	212
— vara sālis	261	Fosfora oksīdi	213
Ebullioskopiskā metode	40	Fosforieskābe	213
Eksotermas un endoermas reakcijas	20	Fosfors	210
Ekvivalences likums	31	Fosforskābe	214
Elektrolītiskā disociācija	45	— -s atdališana	144
Elektrolīze un neelektrolīti	45	— -s uzmeklēšana	140
Elektrolīze	57	Galenīts	261
Elektroni	65	Galmejs	259
Elementāro gāzu molekulas sastāvs	27	Garnierīts	252
Elementi	21, 22	Gāzveidīgais agregātveids	13
Elementu periodiskā sistēma	62	Gāzes konstanta	16
— tabula	308	Ge-Lisaka gāzes izplešanās likums	14
Elles akmens	275	— veselo tilpumu likums	28
Energijas izklišanas likums	12	Genarātorgāze	161
— nezudības likums	11	Ģipsis	232
— un materiijas īpašības	12	Grafitis	160
— veidi	11	Gramekvivalents	31
Faradeja likumi	61	— elektroķīmiskais	31
Ferricianiōna reakcijas	171	— skābes un bāzes	52
Ferricianūdeņraža skābe	171	Grammolekula	30
Ferriferrocianīds, Berlīnes zilums	249	— -s tilpums	36
Ferriiōna reakcijas	249	Grenokīts	272
Ferrisālis	248	Gutzeit'a reakcija	285
Ferrīts	247	Halogeni	192
Ferrocianiōna reakcijas	176	Hausmanīts	254
		Heksachlōralvskābe	278, 279

	Lp. p.		Lp. p.
Heksachlōrantimonskābe	283	Kakodila reakcija	163
Heksachlōrplatīnskābe	297	Kalija antimoniltartrāts	283
Heksafluorsilīcijskābe	221	— aurāts	295
Heksafluortitānskābe	299	— ferricianīds	248
Hempeja paņēmiens	126	— ferrocianīds	248
Heparreakcija	118	— hidroksīds	229
Hidrazīns	174	— mangānicianīds	255
Hidrīdi	71, 159	— permangānāts	257
Hidrofilī	107	— peroksīds	229
Hidrofobi	107	— reakcijas	229
Hidroksilamīns	174	— tetrchlōraurāts	295
Hidroksilīons	158	Kalnu kristāls	219
— -a koncentr. pamazināšana	87	Kalomels	264
Hidrolīze	93	Kaolīns	238
— -s grāds	96	Karbonāti	162
Hidrosulfīti, bisulfīti	187	Karbonātiōns	163
Hipobromīti	205	Karbonili	161
Hipochlōrītīona reakcijas	197	Karborunds	220
Hipofosfīti	212	Karnalīts	230
i (koeficients)	50	Karsēšana stobriņā	116
i atkarība no disociācijas grāda	50	Kārtības skaitlis	66
		Kasiterīts	276
Ilmenīts	298	Kataforeze	107
Indikātori	99	Katalizātori	86
Iōnoga saite	46	Katiōnu iedalīšana grupās	132
Iōns	67	Katoda stari	64
Iōnu nolīdzinājumi	77	Ķīmiskā enerģija	11
Iōnu reizinājums	90	— -ās ekvivalences likums	31
Izkūpināšana ar sērskābi	128	— -ais līdzsvars	80
Izsālīšana	108	— -s nolīdzinājums	23
		— -s savienojums	20
Jōda pentoksīds	209	— -ie simboli	23
Jōdpārkābe un perjōdāti	210	— -ā tieksme	25
Jōdātiōna reakcijas	210	Koagulācija	107
Jōdiōna reakcijas	208	— hidroksīdi un oksīdi	250
Jōds	206	— reakcijas	251
Jōdskābe	209	— sālis	250
Jōdūdeņraža skābe un jōdīdi	207	Kolemanīts	216
		Kolloīdais vielas stāvoklis	106
Kadmija oksīds un hidroksīds	273	Kolloīdu nogulsnešana	108
— reakcijas	273	Kompleksu nosaukumi	112
— sālis	273	— -i savienojumi	101—105
Kainīts	228	Koncentrācijas ietekme uz līdzsvaru	82
Kalcija hidrīds	232	Ķoordinācijas formulas	99
— hidroksīds	233	— skaitlis	102
— nitrīds	232	— teōrija	101
— oksīds	232	Ķoordinātīvā piesātinātība	102
— reakcijas	233	Korunds	238

	Lp. p.		Lp. p.
Kossel'a teorija	68—70	— -u šķīdināšana	126
Krams	220	Mikrodeglis	155
Kriolīts	238	Mikroķīmiskās operācijas	154
Krioskopiskā metode	41	Mikroķīmisko reakciju tipi	153
Kristalloīdi	106	Minijs	262
Kristallu reakcijas	153	Mispikels	285
Kuprisavienojumi	271	Mohr'a sāls	248
Kuprosavienojumi	270	Molekulas jēdziens	9
Kvarcs	220	— lielums	10
Laukšpati	238	Molekulārā k. p. depresija	40
Lipidolīts	225	— -ais v. p. pacēlums	41
Le Šateljē likums	86	Molekulsvars	29
Līdzsvara „iesaldēšana“	85	— -a noteikšanas principi	35
— iestāšanās ātrums	85	Molibdēna reakcijas	291
Liesmas reakcija	120	— spīde	291
Litija hidrīds	225	Mūzeju slimība	277
— nitrīds	225		
— reakcijas	225	Natrija amīds	226
Lodējamā caurule	115	— hidroksīds	226
Luminiscences reakcija	270	— peroksīds	227
		— reakcijas	227
Magnētiskā dzelzs rūda	246	Nedzēsti (neveldzēti) kaļķi	233
Magnēzija hidroksīds un oksīds	231	Negatīvie elementi	72
— mikstūra	231	Neitrāla reakcija	93
— nitrīds	231	Neitrālizēšana	54
— reakcijas	231	Nemainīgā sastāva likums	31
— uranilacetāts	227	Nemetallu raksturojums	156
Magnēzīts	230	Neslera reaģents	265
Malachīts	270	Nešķīstošo savienojumu sadalīšana	125
Mangāna hidroksīdi un oksīdi	255	Niķeļa oksīdi un hidroksīdi	253
— reakcijas	257	— reakcijas	253
— sālis	255	— sālis	253
— špats	254	Nitrātiņa reakcijas	182
Mangānāti	256	Nitrītiņa reakcijas	179
Mangānpārskābe	257	Nitroprusidnatrijs	185
Mangānpārskābes anhidrīds	257	Nogulsnēšana	129
Materija	9	Nomenklātūra	109
— -s īpašības	12	Normāls šķīdums	52
— -s nezudības likums	10	Novārijums ar sodu	150
Mechanisks maisījums	20		
Melnais fosfors	211	Oglekļa dioksīds	161
Merkurisavienojumi	265	Ogļoksīds, tvana gāze	161
Merkurosavienojumi	264	OH' iōna konc. pamazināšana	87
Meta-alvskābe	279	Oksalātiņa reakcijas	164
— -antimonīti	282	Oksidējošs sakausējums	121
— -arsēnīti	287	Oksidēšana un reducēšana	73
— -fosforskābe	215	Oksidētāji	75
— -titānskābe	299	— -u reakciju schēmas	79
— -vanadāti	294	Oksosulfosālis	289
Metalli	224		

	Lp. p.		Lp. p.
Opals	220	Raga sudrabs	274
Ortofosforskābe	214	Raksturīgās vielu īpašības	9
Ortoklāzs (laukšpats)	228	Reakcijas ātrums	81
Ortotitānāti	299	Realgars	285
Osmōtiskais spiediens	37	Reducēšana	73
Osmōze	37	— analīzes gaitā	130
		— ar Hempela paņēmienu	126
Parciālais spiediens	16	Reducētāji	76
Pārskābes jēdziens	111	— -u reakciju schēmas	80
Pasīvēšanās	241	Reizināto proporciju likums	24
Patronīts	293	Rinman'a zaļums	259, 260
Periodiskā elementu sistēma	62	Rodāniōna reakcijas	169
Pelēkā alva	277	Rodānūdeņraža skābe	168
Pelēkais arsēns	286	Rodiconāts	235
Perchlōrāti	201	Rutīls	298
Perjōdāti	210	Sakausējums ar sodu un salpetri	121
Pērles reakcija	119	Saliktas vielas	21
Permangānāti	257	Sālis	56
Peroksichrōmāti	244	Sāju disociācijas grāds	56
Peroksīdi	158	Sarkanā asinssāls	248
Peroksisērskābe	189	— dzelzs rūda	246
Peroksiskābes	111, 158	— sudraba rūda	281
Peroksitānsērskābe	158, 299	Sārnu jeb alkaliju metāli	225—230
Pilienu reakcijas	154	Sārmzemju metāli	230—237
Pirargirīts	274	Sasalšanas punkta depresija	40
Pīrīts	246	Sasmalcināšana	124
Pirmā (I) katiōna grupa	133	Sēra dioksīds, sērskābes anhidrīds	186
Piektā (V) katiōna grupa	148	— trioksīds, sērskābes anhidrīds	188
Piesātināti savienojumi	100	Sērdzelzs	21
Piroantimonāts	283	Sērskābe	186
Pirochrōmāts	243	Sērskābe	188
Pirofosforskābe	214	Sērūdeņradis	184
Piroforiskais niķelis	252	Silicīdi	220
Piroluzīts	254, 256	Silīcija dioksīds	220
P _H jēdziens	98	— tetrafluorīds	222
Platīna metāli	297	Silīcijfluorūdeņraža skābe	221
— reakcijas	298	Silīcijskābe	221
— savienojumi	297	Silikāti	220
— stiepuļes notīrīšana	120	— -u reakcijas	223
Plumbāti	262	— -u uzslēgšana	222
Plumbīti	261	Silvīns	228
Pozitīvie elementi	70	Skābeklis	156
Priekšmēģinājumi	113, 123	Skābes	52
Procentuālā sastāva aplēšana	42	— iztvaicēšana	127
— noteikšana	42	— stipruma apzīmēšana	97
Protons	66, 160	Skābenskābe	164
Pseudoskābe un istā skābe	180	— -s atdalīšana	144
Puscaurlaidīgā plēve	37	— -s uzmeklēšana	141
Pūšamā (lodējamā) caurule	115		

	Lp. p.		Lp. p.
Skābie sulfīdi	288	Šveicera reagents	271
Skābju nosaukumi	110	Tartrātiņa reakcijas	165
Skeleta reakcija	119	Taupības deglis	114
Slāpēkļa oksīdi	175—177	Tenāra zilums	241
Slāpēkļpaskābe	178	Termiskā disociācija	48
Slāpēkļpaskābe	178	Tetrachlorplatīnīts	298
Slāpēkļskābe	179	Tetrachlorzeltskābe	295
— s ķīmiskā daba	181	Tetrafluorborskābe	218
Slāpēkļūdeņraža skābe	175	Tindala efekts	107
Smagais špats	236	Tiosulfātiņa reakcijas	190
Smaltīts	249	Titāna reakcijas	299
Smalte	250	Titāna savienojumi	298
Spaida mazināšanās likums, Le Ša- teljē likums	86	Traucētājas vielas	128
Spodumens	225	Trešā (III) katiņa grupa	140
Sprieguma rinda, elektrotīm.	80	Tripelnitrita reakcija	263
Stannāti	279, 288	Turnbull'a zilums	248
Stannīti	278	Ūdeņraža iōns	160
Stannosavienojumi	277	— peroksīds	157
Status nascendi	75	Ūdens analīze	25
Stērķeļu reakcija	207	— disociācija	93
Stibīns	281	— gāze	161
Stroncianīts	234	— sintēze	26
Stoncija savienojumi	234	— stikls	220
Struktūras formulas	33	— tvaika spiediens	18
Sublimāts	265	Ultramikroskops	107
Sudraba savienojumi	275	Uzsodrējums	117, 121
— spīde	274	Vada pola uzzināšana	60
Sulfātiņa reakcijas	190	Valences jēdziens	32
Sulfīdi	185	— elektroni	67
Sulfidiņa reakcijas	185	Vanādija savienojumi	293
Sulfitiņa reakcijas	187	Važa (II)-savienojumi	271
Sulfo-antimonāti	284	— (I)-savienojumi	270
— antimonīti	282	Venera koordinācijas teorija	101
— arsēnāti	288	Veselo skaitļu likums	24
— -aurāti	296	— tilpumu likums	28
— -molibdāti	292	Vienas skābes apmaiņa pret otru	132
— -sālis	288	Vinskābe	165
— -vanadāti	294	Violetais (sarkanais) fosfors	211
— -volframāti	293	Viterīts	236
Svina savienojumi	261—263	Volframa savienojumi	292
Šelīts	292	Vulfenīts	291
Šķīdības jeb iōnu reizinājums	90	Zelta trichlorīds	295
Šķīdība ūdenī, tabula	91	— reakcijas	296
Šķīdināšana	124	— savienojumi	295
Šmirgelis	238		

Elementu periodiskā sistēma, sakārtota grupās, rindās un periodos

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
	a	b	a	b	a	b	a	b			
1							1 H 1,008		2 He 4,00		
2	3 Li 6,94	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,00	7 N 14,01	8 O 16,000	9 F 19,00		10 Ne 20,18		
3	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,46		18 Ar 39,94		
4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 T 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	
5	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,92		36 Kr 83,7		
6	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,93	40 Zr 91,22	41 Nb 92,9	42 Mo 95,95	43 Ma 98(?)	44 Ru 101,7	44 Rh 102,9	46 Pd 106,7	
7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 J 126,9		54 X 131,3		
8	55 Cs 132,9	56 Ba 137,4	57 La *) 138,9]	72 Hf 178,6	73 Ta 180,9	74 W 183,9	75 Re 186,3	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,2	
9	79 Au 197,2	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210(?)	85 —		86 Rn 222		
10	87 —	88 Ra 226,0	89 Ac 227(?)	90 Th 232,1	91 Pa 231	92 U 238,1					

*) 58—71 retzemju elementi, kam tabulā nav vietas

TABULAS

Pielikums pie „Ievada kvalitātīvā ķīmiskā analizē.“ A. K e š ā n s

Vielas iedalījums.

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

I. Priekšmēģinājumi

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

Karsēšana karsējamā stobriņā.

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

a) Karsējamā viela sublimējas.

B a l t s sublimāts norāda uz ammonija sālīm, arsēna un antimona trioksīdu un dzīvsudraba sālīm.

D z e l t e n s sublimāts: arsēna trisulfīds, dzīvsudraba jodīds, sērs.

P e l ē k s un **t u m š s** sublimāts: brīvi elementi: dzīvsudrabs, arsēns, jods.

K r ā s a s m a i ņ a novērojama pie daudzām smago metālu sālīm un pie vielām ar o r g a n i s k ā m sastāvdaļām; pēdējā gadījumā atdalās arī gāzes ar smaku.

b) Karsējamā viela pilnīgi izgaist.

P i l n ī g i izgaist: skābeņskābe, visas ammonija sāļi, izņemot halogēnīdus (tie sublimējas) un savienojumus ar uguni stipriem anioniem (borāti, chrōmāti, fosfāti).

c) Karsējamā viela atdala gāzes un garaiņus.

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

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

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

Krāsainas pērles pagatavošana.

Oksidētās pērlītes: Reducētās pērlītes:

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

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

Mēģinājumi ar tumšas liesmas nokrāsošanu.

98. §. Pt stiepules notīrīšana un uzglabāšana. Liesmas nokrāsošanai lieto to pašu Pt stiepuļi, ar ko gatavo krāsainās pērlītes. Tādēļ stiepuļi pēc lietošanas katreiz rūpīgi notīrāma. Pērlītes atliekas, kas piekusušas stiepuļiem, notīra ar boraka pērlīti. Ja pērlīti karsē liesmas malā tā, ka tai viena puse ir karstāka nekā otra, tad pērlīte slid pa stiepuļi uz auksto pusi. Pārbīdot pērlīti pa stiepuļi no viena gala uz otru vairāk reizes, var savākt visas iepriekšējo pērlīšu atliekas stiepuļes galā un nokratīt. Paliek

tikai necīgi boraka atlikumi. Tos izkarsē plēšu liesmā, kamēr pazūd dzeltenā natrija krāsa. Pt stiepuļi uzglabā atsevišķā stobriņā konc. HCl skābē izlaižot caur aizbāzni stiepuļes stikla kātiņū.

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

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

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

Ca	Ķieģeļa sarkanumā	} Liesmas nokrāsa nav saredzama caur 2 kobaltstikliem.
Sr	Karmīnsarkana	
Ba	Dzeltenzaļa	

H₃BO₃ Zaļa.

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

Cu Zilganzaļa.

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

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

101. §. Apstrādāšana ar sērskābi un natrija hidroksīdu.

(Priekšmēģinājums uz anioniem.)

a) Ar atšķaidītu sērskābi attīstās:

Gāzes bez krāsas:

CO₂ — no karbonātiem; bez smakas; saduļķo Ba(OH)₂ pilienu stikla irbuļa galā, ja to tur stobriņā.

SO₂ — no sulfītiem un tiosulfātiem; gāze ar asu smaku, ož pēc degoša sēra; arī saduļķo Ba(OH)₂ pilienu.

HCN — no cianīdiem; ož pēc rūgtām mandelēm; arī saduļķo Ba(OH)₂ pilienu; ļoti indīga!

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

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

CH_3COOH — karstumā no acetātiem; ož pēc etiķa.

Krāsaini garaiņi:

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

Cl_2 — no hipochlōrītiem; zaļgandzeltēna gāze. Arī krāso jōdkalija stērķeļu papīrīti zilu.

b) Ar koncentrētu sērskābi attīstās:

Gāzes bez krāsas:

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

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

CH_3COOH — no acetātiem; ož pēc etiķa.

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

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

O_2 — no chrōmātiem, permangānātiem un peroksīdiem.

Krāsainas gāzes un garaiņi:

NO_2 — no nitrātiem; sarkanbrūni garaiņi.

CrO_2Cl_2 — no chlōrīdiem, ja klāt ir arī chrōmāti; brūni garaiņi.

Br_2 un HBr — no bromīdiem; brūni garaiņi.

J_2 un HJ — no jōdīdiem; violeti garaiņi; krāso stērķeļu papīru zilu.

ClO_2 — no chlōrātiem; dzeltēna gāze. Karstumā dažreiz eksplodē.

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

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

Borāti un H_3BO_3 . Porcelāna tiģelī samaisa vienu naža galu analizējamās vielas ar spirtu, pieliek 5—10 pilienus konc. sērskābes, labi samaisa, mazliet uzsilda un tumšā vietā aizdedzina. Spirts deg ar zaļu liesmu (216).

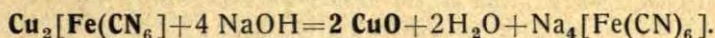
A c e t ā t i. Sausu analizējamo vielu samaisa ar spirtu un konc. sērskābi. Ja maisījumu silda, attīstās patīkama etiletiķesteņa, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, smaka.

Apstrādāšana ar NaOH sārmu.

(Priekšmēģinājums uz NH_3 un dzelzscianīdiem).

Sausu vai šķidru analizējamo vielu vāra ar NaOH sārmu. Ja analizē ir klāt amonijs savienojumi, tad ir sajūtama stipra NH_3 smaka. Sarkanais lakmusa papīritis garaiņos kļūst zils; HgNO_3 papīritis kļūst melns.

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



(Ar **trekniem** burtiem nolīdzinājumā ir apzīmēta **cieta** viela, **nogulsnes**). Filtrē, filtrātu paskābina ar atšķaidītu HCl skābi un daļa uz pusēm. Vienai pusei pielej FeCl_3 : tumšzilas nogulsnes — **Berlīnes zilums** — norāda uz ferrrocianīdu klātbūti. Otrai pusei pielej FeSO_4 ; tumšzilas nogulsnes — **Turnbula zilums** — norāda uz ferricīdīdu klātbūti.

104. §. Šķīdināšana. Vielas šķīdinot, šķīdinātāji lietojami šādā kārtībā: 1) ūdens, 2) HCl skābe, atšķaidīta un koncentrēta, 3) HNO_3 skābe, atšķaidīta un koncentrēta, un 4) karaļūdens (1 d. HNO_3 + 3 d. HCl). Šķīdina sākumā aukstā šķīdinātājā, ja nešķīst, tad pamazām sasilda līdz viršanai. Ja ūdeni šķīdinot paliek pāri niecīgs vielas daudzums, tad atlikumu pēc šķīduma noliekšanas mēģina izšķīdināt mazā daudzumā skābes; ja šķīst, tad abus šķīdumus savieno.

Ja analīzi šķīdina HNO_3 skābē vai karaļūdenī, tad jāņem vērā, ka no sulfīdiem paliek pāri sērs, kas izšķīst tikai pēc ilgas vārīšanas. Bet nav vajadzīgs to izšķīdināt; pietiek, ja pārlicinās, ka tas ir sērs (deg ar zilganu liesmu, degoša sēra smaka un viegli šķīst sēroglekli).

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

Metālu un to sakausējumu šķīdināšana.

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

105. §. Nešķīstošu savienojumu sadalīšana.

Viela un kā to atrod	Sadalīšanas paņēmieni.
<p>1. Silikāti un SiO₂. SiO₂ atrod: 1) Vielu karsē ar CaF₂ + konc. H₂SO₄, platīna vai svina tiģeli: atdalās SiF₄, kas saduļķo ūdens pilienu stikla irbuļa galā (186).</p>	<p>Sakausē labi sasmalcinātu analīzi ar 4—6 reiz lielāku daudzumu NaKCO₃ (Na₂CO₃ + K₂CO₃) platīna tiģeli, kamēr masa kļūst mierīga. Kausējumu vāra ūdenī, pieliekot HCl līdz skābai reakcijai, un beidzot iztvaicē sausu, aplej ar 2—3 ccm konc. HCl skābes un atkal iztvaicē sausu. To atkārtoti 3 reizes, lai SiO₂, kas sākumā šķīst, pārietu nešķīstošā veidā. Beidzot sauso atlikumu izvelk ar konc. HCl skābi, atšķaida ar ūdeni un filtrē. Pāri paliek SiO₂, kas nešķīst. Filtrātā atrodas katiōni. Sk. arī 221.</p>
<p>2. Sulfāti: BaSO₄, SrSO₄, PbSO₄ un CaSO₄. Sēru atrod ar heparreakciju; Na₂CO₃ novārījumā atrod SO₄²⁻ iōnu. Pb atrod ar reducēšanu uz ogle. Ba, Sr un Ca atrod ar liesmas reakciju. Mazu vielas daudzumiņu uz platīna stiepuļes reducē degļa liesmā, sasalpina ar konc. HCl un izmēģina uz liesmas nokrāsošanu (98).</p>	<p>a) Vāra ar konc. Na₂CO₃ šķīdumu (apm. 1 g vielas uz 100 cm³), pastāvīgi saskalojot, 15 līdz 20 minūtes un karstu filtrē. Ja analizē ir BaSO₄, tad šo operāciju izdara divreiz, katreiz ņemot jaunu Na₂CO₃ šķīdumu (sk. 75). Beidzot filtrē un nogulsnes izmazgā, kamēr notekošā filtrātā vairs nav SO₄²⁻ iōna. Tad nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē.</p> <p>b) Sakausē ar 4—6 reiz lielāku daudzumu NaKCO₃ platīna tiģeli, kausējumu izvelk ar karstu ūdeni un filtrē. Filtrātā ir aniōni. Nogulsnes mazgā ar siltu ūdeni, kamēr notekošā filtrātā vairs nav SO₄²⁻ iōna, tad izšķīdina atšķ. HCl skābē.</p>
<p>3. Fluorīdi un fluorsilikāti Fluoriōnu atrod, analizējamo vielu karsējot ar konc. H₂SO₄ skābi un SiO₂: atdalās SiF₄, kas saduļķo ūdens pilienu stikla irbuļa galā (186).</p>	<p>Karsē ar konc. H₂SO₄ skābi, kamēr izgaist viss fluors kā HF un SiF₄, platīna vai svina bļodiņā. Ja rodas nešķīstoši sulfāti, tos sadala, kā augstāk aizrādīts.</p>
<p>4. Sudraba halogenīdi: AgCl, AgBr un AgJ. Sudrabu atrod, reducējot uz ogle. Halogenus atrod: analizējamo vielu samaisa ar Zn putekļiem, aplej ar atšķ. H₂SO₄ skābi un uzvāra; pēc dažām minūtēm filtrē un filtrātā meklē HCl, HBr un HJ.</p>	<p>a) Vāra 5—10 min. ar 2-norm. KOH sārmu + 25 % -īgu Na₂S₂O₃ šķīdumu līdzīgos tilpumos, piesātina ar H₂S gāzi, pieliek NH₄Cl un tad filtrē. Nogulsnes izšķīdina verdošā atšķ. HNO₃ skābē un izmeklē uz katiōniem. Filtrātu paskābina, un ja izkriet nogulsnes, tad tās izmeklē uz II B grupas katiōniem.</p> <p>b) Sakausē ar NaKCO₃ porcelāna tiģeli, kausējumu izvelk ar karstu ūdeni. Filtrātu izmeklē uz aniōniem. Nogulsnes (ja sudrabs vien, tad metallisks grauds) izšķīdina karstā HNO₃ skābē un izmeklē uz katiōniem.</p>
<p>Dabiski minerāli un stipri izkarsēti oksīdi Al₂O₃ un Cr₂O₃. Alumīniju atrod ar Tenāra reakciju, chrōmu, sakausējot ar Na₂CO₃ + KNO₃ un pērles reakciju.</p>	<p>Sakausē ar 3—4 daļām NaKCO₃ vai 6 daļām K₂S₂O₇; kausējumu izšķīdina atšķ. HCl skābē un izmeklē parastā kārtā uz aniōniem un katiōniem.</p>
<p>6. SnO₂. Alvu atrod reducējot uz ogle. Metalla graudu izšķīdina karstā puskoncentrētā HCl skābē.</p>	<p>Sakausē slēgtā porcelāna tiģeli uz mazas liesmas ar Na₂CO₃ + S, kamēr izdeg viss liekais sērs, kas atdalās garaiņu veidā gar tiģeļa vāciņa malu. Kausējumu, Na₂SnS₃, izšķīdina ūdenī un izmeklē kā II B grupas šķīdumu sērāmonijā.</p>

Vielas, kas traucē slapjās analīzes normālo gaitu.

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

2) Fosforskābe un fosfāti. Traucē II grupā, jo baziskā vidē PO_4''' nogulsnē IV grupas katiōnus un Mg, kas izkrīt II grupā. Atdalīšanu izdara no II grupas filtrāta ar paņēmiem, kas apcerēti III grupas gaitā.

3) Vīnskābe un tartrāti, skābeņskābe un oksalāti. Rada kompleksus savienojumus ar daudziem smagajiem metāliem, bet galvenā kārtā ar trīsvērtīgiem katiōniem Al''' , Cr''' un Fe''' ; šie kompleksi viegli šķīst ūdenī. NH_4OH tos nesadala. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sadala tikai Fe kompleksus. Šo vielu klātbūtē Al un Cr nenogulsnējas III grupā. Bez tam Ca, Sr un Ba tartrātu un oksalātu klātbūtē izkrīt III grupā.

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

4) Cianīdi vienkārši un kompleksi. Daži vienkāršie cianīdi, kā AgCN , grūti šķīst; daži kompleksi turpretī šķīst viegli, pie kam metāls ir aniōna sastāvā un nedod parastās nogulsnēšanas reakcijas. Citi kompleksi cianīdi grūti šķīst.

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

VI. Katiōnu analīze

119. §. Katiōnus iedala 5 analītiskās grupās.

I grupā: Ag^+ , Pb^{++} , Hg^+ (vienvērtīgs). Šo triju katiōnu chlōrīdi nešķīst ūdenī un atšķaidītās skābēs. Tikai PbCl_2 mazā mērā šķīst aukstā ūdenī (ap 1%) un mazliet vairāk karstā ūdenī (ap 5%). Tādēļ Pb^{++} iōns daļai pāriet arī II grupā.

II grupā: **Hg⁺⁺** (divvērtīgs!), **Pb⁺⁺** (atliekas no I grupas), **Bi⁺⁺⁺**, **Cu⁺⁺**, **Cd⁺⁺**, **Sn⁺⁺⁺**, **Sb⁺⁺⁺**, **As⁺⁺⁺**, **As⁺⁺⁺⁺** (**AsO₄^{'''}**). Skābos šķīdumos šos kationus nogulsnē sērūdeņradis kā sulfidus.

III grupā: **Al⁺⁺⁺**, **Cr⁺⁺⁺**, **Fe⁺⁺**, **Fe⁺⁺⁺**, **Co⁺⁺**, **Ni⁺⁺**, **Mn⁺⁺**, **Zn⁺⁺**. Baziskos šķīdumos šos kationus nogulsnē ammonija sulfids, pirmos divus kā hidroksidus, jo to sulfīdi ūdenī hidrolizējas, pārējos kā sulfidus.

IV grupā: **Ba⁺⁺**, **Sr⁺⁺**, **Ca⁺⁺**. Baziskos šķīdumos chlōrammonija klātbūtē šos kationus nogulsnē ogļskābais ammonijs kā karbonātus.

V grupa: **Mg⁺⁺**, **K⁺**, **Na⁺**, **NH₄⁺**. Iepriekšējo grupu reaģenti šos kationus nenogulsnē.

I grupa.

120. §. Grupas reaģents: chlōrūdeņraža jeb sāļsskābe (Cl⁻ iōns) I grupu nogulsnē skābā vidē. Ja analīze nav skāba, to paskābina ar dažiem pilieniem atšķ. HNO₃ skābes. Aukstai analīzei pa pilienam pieliek atšķaidītu HCl skābi. Ja rodas nogulsnes, tad HCl pielikšanu turpina, analīzi labi saskalo un ļauj nogulsnēm nostāties dibenā. Dzidrajā šķīdumā virs nogulsnēm ielaiž vēl dažus pilienus HCl. Ja nogulsnes vairs nerodas, analīzi labi saskalo un aukstu filtrē. Nogulsnes uz filtra 3 reiz apļē ar aukstu ūdeni un izmazgā. Pirmo mazgājamo ūdeni pievieno filtrātam. Filtrātu pārbauda, vai I grupa ir pilnīgi nogulsnēta, pieliekot tam vēl dažus pilienus HCl skābes, tad stobriņu noslēdz ar aizbāzni, apzīmē ar uzrakstu „I grupas filtrāts“ un uzglabā.

Nogulsnes apstrādā pēc tabulas I.

Traucējumi un sarežģījumi I grupā.

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

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

a) Baltas nogulsnes **Al(OH)₃**, **Zn(OH)₂**, **Pb(OH)₂**, **Sn(OH)₂** no alumīnātiem, cinkātiem, plumbītiem, stannītiem; HNO₃ vai HCl pārākumā nogulsnes atkal izšķīst.

Baltas nogulsnes **Sn(OH)₄**, **Sb(OH)₃**, **HSbO₃** un **As₂O₃** no stannātiem, antimonītiem, antimonātiem un arsēnītiem. Nogulsnes neizšķīst HNO₃ pārākumā, bet izšķīst HCl skābē. Šķīdumu pievieno I grupas filtrātam.

Baltas nogulsnes **SiO₂+H₂O** no ūdenī šķīstošiem alkaliju silikātiem. S no polisulfīdiem, tad atdalās arī H₂S; no tiosulfātiem, tad atdalās arī SO₂. Nogulsnes skābēs nešķīst. Tās atstāj neievērotas.

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

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

II grupa.

121. §. Grupas reaģents sērūdeņradis H_2S (**S'' iōns**) skābēs šķīdumos nogulsnē šās grupas katiōnus kā **krāsainus** sulfidus.

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

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

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

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

Nogulsnes uz filtra izmazgā ar siltu ūdeni, kas satur H_2S un apm. 1% NH_4NO_3 . Pirmo mazgājamo ūdeni pievieno filtrātam. Filtrātu uzglabā slēgtā traukā ar attiecīgu uzrakstu III grupas analīzei. Nogulsnes ap-

I tabula.

Baltās nogulsnes **AgCl**, **PbCl₂** un **HgCl** ieskalo stobriņā, vāra ūdeni dažas minūtes: **PbCl₂** izšķīst; **AgCl** un **HgCl** nešķīst. Karstu filtrē. Nogulnes izmazgā ar karstu ūdeni.

Filtrāts	Nogulsnes				
<p>PbCl₂ šķīdumā. To sadala atsevišķās daļās un izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <ol style="list-style-type: none"> K₂CrO₄ dod dzeltenu PbCrO₄. H₂SO₄ dod baltu PbSO₄. KJ dod dzeltenu PbJ₂. <p>Citas reakcijas sk. pie Pb (265).</p>	<p>HgCl, AgCl ieskalo ar Br₂-ūdeni kolbiņā, pieliek Br₂-ūdeni pārākumā (dzeltena nokrāsa), vāra līdz kamēr Br₂ pārākums izgaist un karstu filtrē.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">Filtrāts</th> <th style="text-align: center;">Nogulsnes</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>HgBr₂ šķīdumā; ar to izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <ol style="list-style-type: none"> SnCl₂ dod baltas nogulsnes HgCl, kas no SnCl₂ pārākuma kļūst melnas. Notīrīta Al stiepile šķīdumā pārklājas ar Hg un pēc tam gaisā ar Al(OH)₃. <p>Citas reakcijas sk. pie Hg (269).</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>AgCl mazgā uz filtra ar karstu ūdeni, tad aplej vairāk reiz ar vienu un to pašu porciju NH₄OH, ko uztver stobriņā. Šķīdumu, kas satur [Ag(NH₃)₂]Cl, sadala vairākās daļās un izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <ol style="list-style-type: none"> Paskābinot ar HNO₃, dabū baltas nogulsnes AgCl. KJ dod dzeltenu AgJ. H₂S dod melnu Ag₂S. <p>Citas reakcijas sk. pie Ag (279).</p> </td> </tr> </tbody> </table>	Filtrāts	Nogulsnes	<p>HgBr₂ šķīdumā; ar to izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <ol style="list-style-type: none"> SnCl₂ dod baltas nogulsnes HgCl, kas no SnCl₂ pārākuma kļūst melnas. Notīrīta Al stiepile šķīdumā pārklājas ar Hg un pēc tam gaisā ar Al(OH)₃. <p>Citas reakcijas sk. pie Hg (269).</p>	<p>AgCl mazgā uz filtra ar karstu ūdeni, tad aplej vairāk reiz ar vienu un to pašu porciju NH₄OH, ko uztver stobriņā. Šķīdumu, kas satur [Ag(NH₃)₂]Cl, sadala vairākās daļās un izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <ol style="list-style-type: none"> Paskābinot ar HNO₃, dabū baltas nogulsnes AgCl. KJ dod dzeltenu AgJ. H₂S dod melnu Ag₂S. <p>Citas reakcijas sk. pie Ag (279).</p>
Filtrāts	Nogulsnes				
<p>HgBr₂ šķīdumā; ar to izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <ol style="list-style-type: none"> SnCl₂ dod baltas nogulsnes HgCl, kas no SnCl₂ pārākuma kļūst melnas. Notīrīta Al stiepile šķīdumā pārklājas ar Hg un pēc tam gaisā ar Al(OH)₃. <p>Citas reakcijas sk. pie Hg (269).</p>	<p>AgCl mazgā uz filtra ar karstu ūdeni, tad aplej vairāk reiz ar vienu un to pašu porciju NH₄OH, ko uztver stobriņā. Šķīdumu, kas satur [Ag(NH₃)₂]Cl, sadala vairākās daļās un izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <ol style="list-style-type: none"> Paskābinot ar HNO₃, dabū baltas nogulsnes AgCl. KJ dod dzeltenu AgJ. H₂S dod melnu Ag₂S. <p>Citas reakcijas sk. pie Ag (279).</p>				
<p>Otrs AgCl un HgCl atdalīšanas paņēmieni.</p> <p>Nogulsnes pēc PbCl₂ atdalīšanas aplej ar siltu atšķ. NH₄OH, un ilgi skalo. Ja klāt ir HgCl, nogulsnes kļūst melnas; rodas HgNH₂Cl + Hg, bet AgCl izšķīst kā [Ag(NH₃)₂]Cl. Filtrē.</p>					
Filtrāts	Nogulsnes				
<p>Satur [Ag(NH₃)₂]Cl; to apstrādā tāpat kā pirmajā atdalīšanas paņēmienā.</p>	<p>HgNH₂Cl + Hg izšķīdina karāļūdenī, šķīdumu iztvai-cē gandrīz sausu un atšķaida ar ūdeni. Ar šķīdumu, kas satur HgCl₂, izdara pārliecināšanās reakcijas kā pirmajā atdalīšanas paņēmienā.</p>				

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

strādā ar amonija polisulfīdu (tabulas II A un II B), vai **KOH** sārmu (tabula II C).

Nogulsnes: **HgS**, **PbS**, **Bi₂S₃**, **CuS**, **CdS**, **SnS**,
 melnas melnas tumšbrūnas melnas dzeltenas tumšbrūnas
SnS₂, **Sb₂S₃** un **Sb₂S₅**, **As₂S₃** un **As₂S₅**.
 dzeltenas oranžsarkanas gaišdzeltenas

Baltas nogulsnes var būt: **S** no **H₂S**, ja ir klāt oksidētāji (**Fe⁺⁺⁺**, **CrO₄^{''}**, **MnO₄[']** u. c.) un **ZnS** (no III gr.), kas izkrit **nevietā**, ja šķīdums nav diezgan skābs. (Turpinājums 12. lp. p.).

Tabula II A.

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

Nogulsnes. HgS un sērs.	Filtrāts.		
<p>Izšķīdina 2—3 cm³ karaļūdens (sērs nešķīst); izvai-cē gandrīz sausu, atšķaida ar ūdeni un atfiltrē no sēra. Ar šķīdumu izdara pārliecināšanās reakcijas.</p> <p>1. SnCl_2 dod sākumā bal-tas nog., kas no pārākuma kļūst tumšas.</p> <p>2. Notīrīta alumīnija stie-pule šķīdumā pārklājas ar Hg, pēc tam gaisā ar $\text{Al}(\text{OH})_3$.</p> <p>3. NH_4OH dod baltas no-gulsnes. Citas reakcijas sk. pie</p> <p style="text-align: center;">Hg (269).</p>	<p>Šķīdumā atrodas $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ un $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Lai atdalītu Pb^{++}, kuŗa parasti ir ļoti maz (atliekas no I grupas), šķīdumam pielej atšķ. H_2SO_4 skābi*), labi saskalo un karsē lēzenā traukā, kamēr izgaist visa HNO_3 skābe un sāk parādīties balti H_2SO_4 garaiņi; tad atšķaida ar dažiem cm³ ūdens un filtrē.</p>		
<p style="text-align: center;">Nogulsnes. Balts PbSO₄.</p> <p>Izmazgā un iz-šķīdina etiķskābā ammonijā. Šķīdu-mam pieliek</p> <p>$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, rodas dzeltenas nogul-snes. Otrai porcijai pieliek H_2S, rodas melnas nogulsnes vai brūna nokrāsa. Citas reakcijas sk. pie</p> <p style="text-align: center;">Pb (265).</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts.</p> <p>Šķīdumā atrodas $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 un CdSO_4. Pielej NH_4OH pārākumā. Izkrīt balt s, pārslains Bi(OH)SO₄; vaŗ š un ka d m i j s paliek šķīdumā kā kompleksi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ un $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Filtrē.</p>	<p style="text-align: center;">Filtrāts.</p> <p>Ja šķīdums nav z il ā krāsā, tad Cu nav klāt un tad Cd meklē, pieliekot H_2S ūdeni. Ja šķīdums ir zilā krāsā, tad to daļa divās daļās.</p>	
	<p style="text-align: center;">Nogulsnes. Bi(OH)SO₄.</p> <p>Izmazgā un šķīdina atšķ. HCl skābē. Šķīdumu sadala vairākās daļās.</p> <p>1. Dažu s pilienus šķīduma pielej pie svaigi pagatavota Na_2SnO_2, tūlīt rodas meln as nogulsnes Bi.</p> <p>2. Stipri atšķaida ar ūdeni: notiek hidrolīze un izkrīt balts BiOCl.</p> <p>3. Šķīdumam pielej Na_2HPO_4: rodas balt a nogulsnes BiPO_4. Reakcijas sk. pie Bi. (271).</p>	<p>Vienu daļu paskābina ar atšķ. HCl skā-bi un pielej $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: sarkanbrūnas nogulsnes $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ norāda uz Cu. Citas reakcijas sk. pie Cu (275).</p>	<p>Otrai daļai pa pilenam pieliek KCN, līdz kamēr zilā krāsā pazūd. Vaŗ reducējas par vienvērtīgu un kā komplekss $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ paliek šķīdumā. Šo kompleksu nesadala arī H_2S. Kadmijs ar KCN rada kompleksu $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, ko H_2S sadala. Pieliek H_2S ūdeni. Izkrīt gaiš-dzeltens CdS. To izklīdina dažos pilienos konc. HCl skābes, atšķaida ar ūdeni un ar šķīdumu izdara pārliecināšanās reakcijas. Sk. pie</p> <p style="text-align: center;">Cd (277).</p>

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

Pirmie 5 sulfīdi (HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS un CdS) ir ar b a z i s k u raksturu; tie nešķīst amonija polisulfidā un kalija hidroksidā un sastāda apakšgrupu II A. Pēdējie 6 (SnS , SnS_2 , Sb_2S_3 , Sd_2S_5 , As_2S_3 un As_2S_5) ir ar s k ā b u raksturu (293); tie izšķīst amonija polisulfidā un kalija hidroksidā un sastāda apakšgrupu II B.

Amonija polisulfīdu taisa no amonija sulfīda, izšķīdinot tāni smalki saberztu sēru:



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

Apakšgrupas II A atdalīšana no apakšgrupas II B ar amonija polisulfīdu.

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

Nogulsnes izmazgā un izmeklē pēc tabulas II A.

Filtrātu izmeklē pēc tabulas II B.

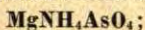
Tabula II B.

Arsēna, antimona un alvas sulfīdu šķīdumam daudzsērāinajā amonijā, kurā atrodas sulfosāļi $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ un $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$, pielej atšķ. HCl skābi līdz s k ā b a i reakcijai. Ja šķīdums kļūst b a l t s k ā p i e n s (pelēks, ja analizē ir Cu), tad As , Sb un Sn nav klāt; pretējā gadījumā izkrīt k r ā s a i n a s nogulsnes As_2S_5 , Sb_2S_5 un SnS_2 . Labi saskalo, sasilda un filtrē. Filtāts nav vajadzīgs! Nogulsnes izmazgā un vāra ar puskoncentrētu (1:1) HCl skābi, kamēr vairs neatdalās H_2S (pārlicināties ar svina acetāta papīriti!). Filtrē.

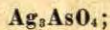
Nogulsnes.

As_2S_5 un sērs. Porcelāna bļodiņā nogulsnes oksidē ar konc. HNO_3 skābi, kamēr vairs n atdalās brūni garaiņi, tad iztvaicē gandrīz sausu, neitrālizē ar NH_4OH un izdara pārlicināšanās reakcijas.

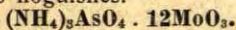
1. $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ dod ar analīzi baltas nogulsnes.



2. AgNO_3 neitrālā šķīdumā dod sarkanbrūnas nogulsnes



3. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ dod ar analīzi pie apm. 60° dzeltenas nogulsnes.



Reakcijas sk. pie As (294).

Filtrāts.

Šķīdumā atrodas SbCl_3 un SnCl_4 . Iztvaicē lieko skābi un 1 pilienu šķīduma uzliek uz alvas papīriša: tumšs plankums (metallisks Sb) norāda uz Sb . Stipri sakoncentrētu šķīdumu vāra ar dzelzs putekļiem 10—15 min. Dzelzs izspiež antimonu no šķīduma (melnas nogulsnes) un reducē SnCl_4 par SnCl_2 . Atšķaida ar ūdeni un filtrē.

Nogulsnes: Sb (+ grafīts no dzelzs).

Izšķīdina dažos pilienos karaļūdens un pārlicinās;

1. Atšķaidot ar ūdeni rodas baltas nogulsnes.

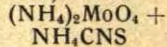


2. H_2S dod oranžsarkanas nogulsnes Sb_2S_3 ;

3. Uz alvas papīra piliens šķīduma rada melnu plankumu Sb .

Reakcijas sk. pie Sb (288).

Filtrātam SnCl_2 pielej HgCl_2 : rodas baltas nogulsnes, kas kļūst tumšas, ja Sn ir daudz;



skābā vidē dod ar 1 pilienu SnCl_2 sarkanu krāsojumu.

Reakcijas sk. pie Sn (283).

Otrs atdalīšanas paņēmieni,

kad ir klāt daudz As.

Visus trīs sulfidus As_2S_5 , Sb_2S_5 , un SnS_2 ilgi skalo ar siltu $(NH_4)_2CO_3$ šķīdumu*). As_2S_5 pāriet šķīdumā kā $(NH_4)_3AsS_4$ un $(NH_4)_3AsO_3S$; Sb_2S_5 , SnS_2 un sērs nešķīst. Filtrē.

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

Nogulsnes Sb_2S_5 , SnS_2 un sērs. Izšķīdina pus-koncentrētā HCl skābē; atdalās H_2S un paliek pāri sērs. Šķīdumu iztvaicē līdz mazam tilpumam, reducē ar dzelzs putekļiem un tālāk apstrādā kā augstāk aizrādīts.

Tabula II C.

Arsēna, antimona un alvas sulfīdu šķīdumam KOH sārmā mazām porcijām pielej etiķskābi līdz skābai reakcijai: izkrīt izšķīdušie sulfīdi: As_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS_2 un SnS . Tos izmazgā ar ūdeni, kam pielikts NH_4Cl . Pēc tam sulfīdus 5 min. stipri skalo ar maisījumu, kas satur 1 tilp. 2 n NH_4OH , 2 tilp. 2 n NH_4Cl un 1 tilp. ūdens. Izšķīst tikai arsēna sulfīdi. Filtrē.

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

AsO_4''' (294).

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

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

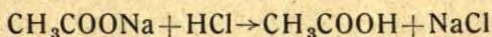
Sb (288).

Šķīdumu vāra ar Fe pulveri. Sb izkrīt kā melns metalla pulveris, bet Sn''' reducējas par Sn'' . Filtrē. Filtrātam pielej dažus pilienus $HgCl_2$: balta nogulsnes **HgCl**, kas kļūst tumšas, ja Sn'' ir daudz, norāda uz

Sn (283).

Traucējumi un sarežģījumi II grupā.

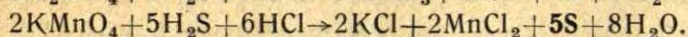
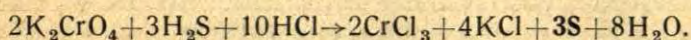
123. §. 1. Ja analizē ir klāt daudz acetātu vai citas kādas vielas vai vājas skābes sāls, tad, paskābinot ar HCl skābi, notiek apmaiņas reakcija:



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

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

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



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

III grupa.

124. §. Grupas reaģents ir $(NH_4)_2S$ (S'' iōns); baziskā šķīdumā, kur S'' iōna koncentrācija ir liela, tas nogulsnē III grupas katiōnus kā hidroksīdus un sulfīdus. Nogulsnešanu izdara NH_4Cl klātbūtē, jo citādi III grupā nevieta varētu izkrist $Mg(OH)_2$. Liela NH_4' iōna koncentrācija no stipri disociētā NH_4Cl tik lielā mērā pamazina OH' iōna koncentrāciju (sk. 71), ka tas nespēj nogulsnēt Mg'' iōnu. Grupas reaģents ammonija sulfīds $(NH_4)_2S$ satur diezgan daudz brīva NH_4OH , kas rodas no hidrolīzes. Svaigs $(NH_4)_2S$ ir bezkrāsas; ilgāku laiku stāvējis, tas oksidējas, pārvēršas daļai par $(NH_4)_2S_x$ un kļūst dzeltens. $(NH_4)_2S$ vietā analīzei var pielikt NH_4OH mazā pārkumā un piesātināt ar H_2S gāzi.

II grupas filtrāta sagatavošana III grupas katiōnu nogulsnešanai.

II grupas filtrātu, kas pēc I un II grupas katiōnu nogulsnešanas ir stipri atšķaidījies, ietvaicē līdz tilpumam, kāds analīzei bija sākumā. Ja rodas duļķes (S no H_2S oksidēšanas), nofiltrē. Ar mazu filtrāta daļu izmēģina uz PO_4''' un C_2O_4'' iōnu klātbūti. Arī $C_4H_4O_6''$ iōns traucē III grupas gaitu, bet to parasti atrod priekšmēģinājumos.

PO_4''' iōna (fosforskābes) uzmeklēšana. Mazu daļu no II grupas filtrāta, no kuŗa ar vārīšanu ir izdzīts viss H_2S , paskābina ar konc. HNO_3 skābi un sajauc ar vairākkārtēju $(NH_4)_2MoO_4$ šķīduma tilpumu: dzeltenas no-

gulsnes, kas rodas pamazām, norāda uz PO_4''' iōna klātbūti. Šo reakciju traucē dažas citas vielas, ja tās atrodas analizē. Sk. 213.

$\text{C}_2\text{O}_4''$ iōna (skābeņskābes) uzmeklēšana. Mazu daļu no II grupas filtrāta pa pilienam pieliek verdošam Na_2CO_3 šķīdumam, vāra 5—10 minūtes un filtrē. Filtrātu paskābina ar etiķskābi un pielej tam CaCl_2 : baltas sīkkristalliskas nogulsnes **CaC_2O_4** norāda uz $\text{C}_2\text{O}_4''$ iōnu. Tādu pašu reakciju dod arī F' iōns, ja tas jau pašā analīzes sākumā nav atdalīts. Reakcijas sk. 147.

Ja nav klāt vielu, kas traucē III grupas gaitu, tad skābo filtrātu neitrālīzē (apmēram!) ar NH_4OH . No tam šķīdumā rodas ammoniā sālī; liet vēl klāt NH_4Cl tādā gadījumā nav vajadzīgs. Bet ja I un II grupas katiōnu nav klāt un pīrmanalīzi izmēģina tieši uz III grupas katiōniem, tad dažu cm^3 NH_4Cl pielikšana ir nepieciešama. No NH_4OH pielikšanas pārākuma var izkrist **$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ un $\text{Cr}(\text{OH})_3$** . Tādā gadījumā tūlī pielej arī $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Priekšmēģinājums. No pienācīgi sagatavota II grupas filtrāta ņem mazu daļiņu un sajauc ar $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ un labi saskalo. Ja nogulsnes nerodas, tad tā ir zīme, ka III grupas katiōnu nav klāt; tad galveno filtrāta daļu tūlī izmēģina uz IV grupu.

Ja ar NH_4OH vai $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ rodas nogulsnes, tad visu filtrātu sasilda un, pastāvīgi skalojot, pa pilienam pieliek $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, kamēr vēl rodas nogulsnes. Jāsargās pieliet lielu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pārākumu, jo tad nogulsnes grūti filtrējas.

Nogulsnēs var būt:

hidroksīdi: **$\text{Al}(\text{OH})_3$** želatīnveidīgs, caurspīdīgs; **$\text{Cr}(\text{OH})_3$** zilganpelēks; dažreiz nevietā izkrit arī $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ja šķīdumā ir par maz NH_4' iōnu;

sulfīdi: **FeS , Fe_2S_3 , NiS , CoS** , visi melni; **ZnS** balts un **MnS** miesas krāsā.

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

Otrs III grupas atdalīšanas paņēmiens ir attēlots tabulā III B. To lieto tad, kad analizē nav kobalta (II grupas filtrāts nav šarkans, pērle nav zila). Mazi kobalta daudzumi var būt. Šis paņēmiens paredz divus grupas reaģentus: NH_4OH nogulsnē tikai trīs vērtīgos katiōnus kā hidroksīdus **$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ un $\text{Al}(\text{OH})_3$** . Šai operācijā tiek līdzī rauti **$\text{Co}(\text{OH})_3$ un $\text{MnO}(\text{OH})_2$** tādā mērā, cik tie baziskā šķīdumā no gaisa skābekļa paspēj oksidēties. Pret $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ir labs līdzeklis hidroksilamīns, kas baziskā vidē oksidē dzelzi un reducē mangānu (160). — Otrs reaģents $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nogulsnē pārējos III grupas katiōnus kā sulfīdus: **CoS , NiS , ZnS un MnS** .

Tabula III A.

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

<p>Nogulsnes: CoS, NiS.</p> <p>Nogulsnes ievieto bļodiņā, aplej ar 2-3 cm³ karaļūdens, iztvaicē gandrīz sausu, atšķaida ar ūdeni un šķīdumu dala divās daļās.</p>		<p>Filtrāts: FeCl₂, AlCl₃, CrCl₃, MnCl₂, ZnCl₂, (un zīmes no Ni un Co.).</p> <p>Filtrātu bļodiņā vāra, līdz pazūd H₂S smaka, atdzesē, neitrālizē ar NaOH un pēc tam pieliek vēl 20cm³ NaOH pārākumu; izkrīt Fe(OH)₃, Mn(OH)₂; izšķīst Al, Cr (padaļai) un Zn kā NaAlO₂, NaCrO₂ un NaHZnO₂. Maisījumu oksidē ar H₂O₂ vai Br₂ ūdeni un viegli sasilda, kamēr zaļais NaCrO₂ oksidējas par dzeltenu Na₂CrO₄, un filtrē.</p>							
<p>Vienai daļai pieliek Na₂CO₃, līdz parādās mazas nogulsnes, pēc tam daudz CH₃COOH un konc. KNO₂ šķīdumu; pamazām rodas dzeltenas nogulsnes.</p> <p style="text-align: center;">K₃[Co(NO₂)₆].</p> <p>Pēc divām stundām filtrē un filtrātā meklē niķeli.</p> <p>Nogulsnes pārbauda ar pērties reakciju: zila pērle norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Co (250).</p>	<p>Ja Co nav klāt, tad otrā daļā tūlīt meklē Ni; pretējā gadījumā ņem filtrātu no</p> <p style="text-align: center;">K₃[Co(NO₂)₆],</p> <p>neitrālizē ar NH₄OH un vāra ar dažiem kristalliem dimetilglioksima: g a i š s a r k a n a s nogulsnes norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Ni (252).</p>	<p>Nogulsnes: Fe(OH)₃ un MnO(OH)₂ dala divās daļās.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Vienu daļu izšķīdina atšķ. HCl skābē un izmēģina uz Fe⁺⁺⁺.</p> <p>1. K₄[Fe(CN)₆] dod tumšzilu Fe₄[Fe(CN)₆]₃.</p> <p>2. NH₄CNS dod asinssarkanu šķīdumu.</p> <p style="text-align: center;">Fe (248).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Otru daļu izmēģina uz Mn:</p> <p>1) vienu naža galu nogulšņu sakausē ar Na₂CO₃ + KNO₃: zaļš sakausējums Na₂MnO₄:</p> <p>2) mazu daudzumu nogulšņu izšķīdina konc. HNO₃ skābē (ja nešķīst. pieliek dažus pilienus H₂SO₃), pieber PbO₂ un vāra. Kad nogulsnes nostājas, redzams sārts šķīdums HMnO₄</p> <p style="text-align: center;">Mn (259).</p> </td> </tr> </table>	<p>Vienu daļu izšķīdina atšķ. HCl skābē un izmēģina uz Fe⁺⁺⁺.</p> <p>1. K₄[Fe(CN)₆] dod tumšzilu Fe₄[Fe(CN)₆]₃.</p> <p>2. NH₄CNS dod asinssarkanu šķīdumu.</p> <p style="text-align: center;">Fe (248).</p>	<p>Otru daļu izmēģina uz Mn:</p> <p>1) vienu naža galu nogulšņu sakausē ar Na₂CO₃ + KNO₃: zaļš sakausējums Na₂MnO₄:</p> <p>2) mazu daudzumu nogulšņu izšķīdina konc. HNO₃ skābē (ja nešķīst. pieliek dažus pilienus H₂SO₃), pieber PbO₂ un vāra. Kad nogulsnes nostājas, redzams sārts šķīdums HMnO₄</p> <p style="text-align: center;">Mn (259).</p>	<p>Filtrāts: Na₂CrO₄, NaAlO₂ un NaHZnO₂.</p> <p>Filtrātam pielej HCl, līdz kamēr izkritušās nogulsnes atkal izšķīst, tad pieliek daudz CH₃COONH₄ un BaCl₂, labi saskalo un filtrē vairāk reiz caur vienu un to pašu filtru, līdz kamēr notekošais filtrāts ir pilnīgi dzidrs.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Nogulsnes: BaCrO₄</p> <p>Nogulsnes apstrādā ar aukstu atšķ. H₂SO₄ un reaģē ar H₂O₂ un ēteri: zila nokrāsa norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Cr (244).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Filtrāts: AlCl₃, ZnCl₂, CH₃COONH₄ un BaCl₂ pārākums. Piesātināta ar H₂S un pēc briža filtrē.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrīt baltas nogulsnes Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn 261).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek</p> <p style="text-align: center;">NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra; caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Ternāra reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p> </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>	<p>Nogulsnes: BaCrO₄</p> <p>Nogulsnes apstrādā ar aukstu atšķ. H₂SO₄ un reaģē ar H₂O₂ un ēteri: zila nokrāsa norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Cr (244).</p>	<p>Filtrāts: AlCl₃, ZnCl₂, CH₃COONH₄ un BaCl₂ pārākums. Piesātināta ar H₂S un pēc briža filtrē.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrīt baltas nogulsnes Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn 261).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek</p> <p style="text-align: center;">NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra; caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Ternāra reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p> </td> </tr> </table>	<p>Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrīt baltas nogulsnes Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn 261).</p>	<p>Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek</p> <p style="text-align: center;">NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra; caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Ternāra reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p>
<p>Vienu daļu izšķīdina atšķ. HCl skābē un izmēģina uz Fe⁺⁺⁺.</p> <p>1. K₄[Fe(CN)₆] dod tumšzilu Fe₄[Fe(CN)₆]₃.</p> <p>2. NH₄CNS dod asinssarkanu šķīdumu.</p> <p style="text-align: center;">Fe (248).</p>	<p>Otru daļu izmēģina uz Mn:</p> <p>1) vienu naža galu nogulšņu sakausē ar Na₂CO₃ + KNO₃: zaļš sakausējums Na₂MnO₄:</p> <p>2) mazu daudzumu nogulšņu izšķīdina konc. HNO₃ skābē (ja nešķīst. pieliek dažus pilienus H₂SO₃), pieber PbO₂ un vāra. Kad nogulsnes nostājas, redzams sārts šķīdums HMnO₄</p> <p style="text-align: center;">Mn (259).</p>								
<p>Nogulsnes: BaCrO₄</p> <p>Nogulsnes apstrādā ar aukstu atšķ. H₂SO₄ un reaģē ar H₂O₂ un ēteri: zila nokrāsa norāda uz</p> <p style="text-align: center;">Cr (244).</p>	<p>Filtrāts: AlCl₃, ZnCl₂, CH₃COONH₄ un BaCl₂ pārākums. Piesātināta ar H₂S un pēc briža filtrē.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrīt baltas nogulsnes Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn 261).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek</p> <p style="text-align: center;">NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra; caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Ternāra reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p> </td> </tr> </table>	<p>Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrīt baltas nogulsnes Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn 261).</p>	<p>Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek</p> <p style="text-align: center;">NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra; caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Ternāra reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p>						
<p>Nogulsnes: ZnS.</p> <p>Baltās nogulsnes izšķīdina atšķ. HCl skābē un šķīdumam pielej</p> <p style="text-align: center;">K₄[Fe(CN)₆]:</p> <p>izkrīt baltas nogulsnes Zn₂[Fe(CN)₆].</p> <p style="text-align: center;">Zn 261).</p>	<p>Filtrāts: AlCl₃.</p> <p>Filtrātam pieliek</p> <p style="text-align: center;">NH₄OH</p> <p>pārākumā un uzvāra; caurspīdīgas želatīnveidīgas nogulsnes Al(OH)₃.</p> <p>Tās pārbauda ar Ternāra reakciju un alizarīna reakciju.</p> <p style="text-align: center;">Al (239).</p>								

Tabula III B.

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

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

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

Traucējumi III grupā.

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

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

PO_4''' iōnu atdala kā $BiPO_4$ vai $FePO_4$. Vispirms izzina, vai analizē ir klāt dzelzs. Šim nolūkam dažus pilienus no skābā II grupas filtrāta sajauc ar $K_3[Fe(CN)_6]$ resp. $K_4[Fe(CN)_6]$: tumšzilās nogulsnes vai nokrāsa norāda uz dzelzs klātbūti.

Ja PO_4''' iōnu atdala kā $BiPO_4$, tad jāņem vērā, ka atdalīšanu traucē $Cl' SO_4''$ un Fe''' iōni, ja tie ir klāt lielā daudzumā. $BiPO_4$ šķīst HCl un H_2SO_4 skābēs, bet no Fe''' atdalīšana neizdodas. No šiem iōniem var atbrīvoties šādā kārtā.

Sagatavotam II grupas filtrātam pieliek NH_4OH līdz baziskai reakcijai, tad $(NH_4)_2S$ un $(NH_4)_2CO_3$, lai nogulsnētu visus III un IV grupas katiōnus. Ja PO_4''' analizē ir daudz, tad izkrit arī Mg'' kā $MgNH_4PO_4$. Nogulsnes izmazgā uz filtra ar siltu ūdeni, kam ir pielikts ap 1% NH_4NO_3 (ne NH_4Cl !). Filtrātā paliek K' , Na' un varbūt arī Mg'' ; to pēc attiecīgas sagatavošanas izmeklē uz V grupas katiōniem. Nogulsnes, kas satur III un IV grupas katiōnus, izšķīdina 15 ccm aukstas atšķ. HNO_3 skābes*). Ja analizē ir klāt Fe, tad HNO_3 skābi iepriekš piesātina ar H_2S , pretējā gadījumā tas nav vajadzīgs. Šķīdumā tagad atrodas visi III un IV grupas katiōni, bet nav Cl' un SO_4'' iōnu, un dzelzs ir reducēta par Fe'' . Aukstam šķīdumam pieber 1—2 g sausa $BiONO_3$ un stipri skalo, pēc tam lēni silda. $BiONO_3$ izšķīst un tūlī nogulsnē PO_4''' kā $BiPO_4$. Daļa Bi''' izkrit arī kā Bi_2S_3 ; tas sarga Fe'' no oksidēšanās par trīsvērtīgu Fe''' . Analīzi lēni sildot, pamazām to atšķaida ar karstu trīskārtīgu ūdens daudzumu, un beidzot uzkarsē gandrīz līdz viršanai. Ja analizē ir Fe, tad laiku pa laikam jāpieliek arī pa ccm H_2S ūdens, lai līdz beigām nogulsnēs būtu Bi_2S_3 . Filtrē. Nogulsnes nav vajadzīgas. No filtrāta atdala Bi''' pārākumu ar H_2S un tālāk no-

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

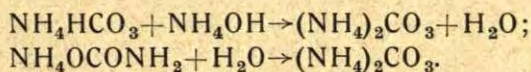
gulsnē III grupu normālā gaitā. Bez III un IV grupas katiņoniem filtrātā jāmeklē arī Mg^{++} , ja tas nav jau atrasts pirmajā filtrātā, kur paliek K^+ un Na^+ .

Ja analizē būtu bijis $C_2O_4^{--}$ iōns kopā ar PO_4^{---} iōnu, tad atdalot PO_4^{---} iōnu ar $BiONO_3$, kopā izkrit arī $C_2O_4^{--}$ iōns kā $Bi(OH)C_2O_4$. Sevišķa operācija $C_2O_4^{--}$ iōna sadalīšanai tad nav vajadzīga. T a r t r ā t iōns, turpreti, pirms PO_4^{---} atdalīšanas būtu jasadala, karsējot analīzi ar konc. H_2SO_4 skābi vai iztvaicējot sausu un karsējot atlikumu līdz sarkanai kvēlei.

PO_4^{---} iōna atdalīšana $FePO_4$ veidā. Sagatavotā II grupas filtrātā Fe^{++} iepriekš oksidē par Fe^{+++} (ja Fe ir klāt) ar Br_2 ūdeni, vāra, lai aizdzītu Br_2 pārākumu tad neitrālīzē ar $(NH_4)_2CO_3$, pieliekot to pa pilienam, kamēr parādās mazas nogulsnes, kas pēc saskalošanas vairs neizšķīst. Nogulsnes atkal izšķīdina, pieliekot dažus pilienus atšķ. HCl skābes. Šo operāciju izdara ar nolūku neitrālīzēt lieko skābi. Tad pielej analīzei 5—10 ccm $FeCl_3$ šķīduma, arī tad, ja analizē dzelzs jau ir, un daudz CH_3COONH_4 šķīduma. Lielākā daļa PO_4^{---} tūlī izkrit kā bāli dzeltens $FePO_4$. Tagad analīzi stipri atšķaidā ar ūdeni un vāra 5—10 minūtes: d z e l z s, a l u m i n i j s un c h r ō m s izkrit kā **oksiacetāti**. Nogulsnēm vajaga būt sarkanbrūnā krāsā; pretējā gadījumā vēl jāpieliek $FeCl_3$. Analīzi k a r s t u filtrē un apstrādā pēc tabulas III C. Nogulsnēs meklē Al un Cr , filtrātā pārējos III grupas katiņonus un visu IV un V grupu. To apstrādā tālāk normālā gaitā.

IV grupa.

126. §. Grupas reaģents $(NH_4)_2CO_3$ (CO_3^{--} iōns) baziskos šķīdumos chlōrammonija klātbūtē nogulsnē šās grupas katiņonus Ba^{++} , Sr^{++} un Ca^{++} kā k a r b o n ā t u s. Grupas reaģents ammonija karbonāts dažreiz satur daudz bikarbonāta un karbaminskābā ammonija (tie rodas tehniski iegūstot ammonija karbonātu no NH_3 un CO_2), kas Ba^{++} , Sr^{++} un Ca^{++} nenogulsnē. No šiem piemaisījumiem var atsvabināties, ja tehniskajam ammonija karbonātam pieliek NH_4OH un mazliet pasilda.



Abi piemaisījumi tad pārvēršas par ammonija karbonātu.

III grupas filtrāta sagatavošana IV grupas analīzei.

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

Tabula III C.

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

Nogulsnes:
 $FePO_4$, $Fe(OH)_2OOCCH_3$, $Al(OH)_3OOCCH_3$ un
 $Cr(OH)_3OOCCH_3$.
 Izmazgā ar karstu ūdeni un daļa divās daļās.

Vienu daļu vāra ar NaOH sārmu un filtrē. Filtrātā atrodas $AlOONa$, Na_3PO_4 un daudz CH_3COONa ; tam pieliek daudz sausa NH_4Cl un vāra, līdz pazūd NH_3 smaka: izkrīt balts

$AlPO_4$,
 kas nešķīst etiķskābē, bet viegli šķīst minerālskābēs.

Al (239).

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

$PbCrO_4$.
 Cr (244).

Filtrāts.
 Neitrālizē ar NH_4OH , tad ar $(NH_4)_2S$ nogulsnē pārējos III grupas kationus, sasilda un filtrē. Filtrātu uzglabā IV grupas analīzei.

Nogulsnes: CoS, NiS, ZnS un MnS. Nogulsnes labi izmazgā, ievieto stobriņā, aplej ar etiķskābi, kas iepriekš ir piesātināta ar H_2S , labi saskalo un filtrē.

Filtrāts:
 $Mn(OOCCH_3)_2$. To iztvaicē gandrīz sausu, un vienu daļu vāra ar konc. HNO_3 un PbO_2 : violet-sarkans šķīdums

$HMnO_4$.
 Otru daļu sakausē ar $Na_2CO_3 + KNO_3$: tumšzaļš Na_2MnO_4 .
 Mn (259).

Nogulsnes: CoS, NiS un ZnS skalo ar aukstu atšķ. HCl skābi un aukstu filtrē.

Filtrāts satur $ZnCl_2$ un $CoCl_2$ un $NiCl_2$ zīmes. To uzvāra, lai aizdzītu H_2S smaku, tad neitrālizē ar NaOH un pieliek vēl pārākumu, kamēr izkritušās nogulsnes gandrīz izšķīst, un filtrē, lai atsvabinātos no piemaisījumiem. Filtrātu paskābina ar etiķskābi un ar H_2S nogulsnē baltu **ZnS**. To pārbauda ar pārliecināšanās reakcijām.

Zn (261).

Nogulsnes: CoS un NiS.
 Tos apstrādā pēc tabulas III A.

ietecams to vēlreiz nefiltrēt, lai atsvabinātos no sēra daļiņām, kas rodas no H_2S oksidēšanās. Ja no iepriekšējām operācijām analizē ir sakrājies daudz ammonija sāļu, kas redzams no tam, ka sāk kristalizēties NH_4Cl , tad jāatsvabinās arī no tām.

Lai aizdzītu ammonija sālis, vislabākais līdzeklis ir analīzes iztvaicēšana un sausā atlikuma karsēšana, kamēr tas vairs nekūp. Tad atlikumu izšķīdina ūdenī, kam pielikti dažī pilieni atšķ. HCl skābes, un filtrē; tas vajadzīgs tādēļ, ka ammonija sālis dažreiz satur aminbāzes, kas no izkarsēšanas pārņemas.

Priekšmēģinājums. Nelielu daļu no skābā III grupas filtrāta sajauc ar līdzīgu tilpumu ģipsūdens (piesātinātu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ šķīdumu): ja tūlīņ rodas baltas duļķes, tad ir klāt Ba^{++} iōns un varbūt arī Sr^{++} un Ca^{++} iōns. Ja duļķes rodas tikai pēc kāda laika, tad Ba^{++} iōna nav klāt, bet ir klāt Sr^{++} iōns un varbūt arī Ca^{++} iōns. Ja ar ģipsūdeni vispār duļķes nerodas, tad jādomā, ka arī Sr^{++} iōna nav klāt, lai gan pilnīgi droši uz to nevar paļauties. Tādā gadījumā ar citu mazu filtrāta daļu izmēģina uz Ca^{++} iōnu, to sajaucot ar NH_4OH līdz b a z i s k a i reakcijai un pieliekot $(NH_4)_2C_2O_4$: baltas sīkkristalliskas nogulsnes CaC_2O_4 norāda uz Ca^{++} iōnu, bet var būt klāt mazā daudzumā arī Sr^{++} iōns.

Tabula IV.

NH_4Cl klātbūtē ar $(NH_4)_2CO_3$ dabūtās nogulsnes $BaCO_3$, $SrCO_3$ un $CaCO_3$ labi izmazgā ar siltu ūdeni, kas satur $(NH_4)_2CO_3$, un uz filtra aplej vairāk reiz ar vienu un to pašu daudzumu siltas etiķskābes (3—5 ccm), uzvecot to zem filtra stobriņa, kamēr viss izšķīdis. Ja ir klāt Ba^{++} , tad šķīdumam pieliek K_2CrO_4 , sasilda un filtrē.

Nogulsnes:	Filtrāts.	
dzeltens $BaCrO_4$. Izmazgā un izšķīdina siltā atšķ. HCl skābē un ar šķīdumu izdara pārlicināšanās reakcijas.	Filtrātam pieliek NH_4OH pārākumā un ar $(NH_4)_2CO_3$ atkal nogulsnē Sr^{++} un Ca^{++} kā karbonātus. Filtrē. Filtrāts nav vajadzīgs. Nogulsnes uz filtra izšķīdina siltā atšķ. etiķskābē. Mazai filtrāta daļai pieliek $CaSO_4$ ūdeni un uzvāra. Ja Sr ir klāt, pēc dažām minūtēm rodas duļķes. Tādā gadījumā visam filtrātam pieliek atšķ. H_2SO_4 skābi, uzvāra un tur karstu 10—15 min., pēc tam filtrē. Ja Sr^{++} nav klāt, tad šķīdumā tūlīņ meklē Ca^{++} .	
1. $CaSO_4$ ūdens dod baltas duļķes;	Nogulsnes: $SrSO_4$. (Var būt arī $CaSO_4$). Pārlicinās ar liesmas reakciju: k a r m i n s a r k a n a liesma.	
2. H_2SO_4 nogulsnē baltu	Sr (235).	Filtrāts.
Ba SO_4 ;	Pieliek NH_4OH līdz baziskai reakcijai, tad $(NH_4)_2C_2O_4$, uzvāra: Baltas nogulsnes.	
3. Liesma dzeltenzāla	Ca C_2O_4 .	
Ba (237).	Pārlicinās ar liesmas reakciju: liesma ķieģeļa sarkanaumā.	
		Ca (234).

Ja ģipšūdens un ammonija oksalāts nogulsnes nedod, tad IV grupas nav klāt; tādā gadījumā galvenā filtrāta daļā tūlī meklē magnēziju.

Ja IV grupa ir klāt, tad pienācīgi sagatavotam III grupas filtrātam pieliek NH_4OH līdz stipri baziskai reakcijai. Ja no NH_4OH izkrit nogulsnes, tās varētu būt $\text{Mg}(\text{OH})_2$, bet tikai tādā gadījumā, ja analizē ir par maz NH_4Cl . No ammonija chlōrīda pielikšanas tad nogulsnes atkal izšķīst. Analīzi sasilda līdz 60 vai 70°, mazām porcijām pieliek $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, kamēr visa IV grupa ir nogulsnēta, liek brītiņu stāvēt un filtrē. Karbonātu nogulsnes, kas dažreiz sākumā izskatās ļoti lielas, it kā saplok un nokrīt trauka dibenā: tās pārvēršas kristalliskā veidā. Nogulsnes apstrādā pēc IV tabulas.

V grupa.

127. §. Pie šās grupas pieder katiōni Mg^{++} , K^+ , Na^+ un NH_4^+ , kas nenogulsnējas ar iepriekšējo grupu reaģentiem. Viena visiem tiem k o p ē j a grupas reaģenta nav.

IV grupas filtrāta sagatavošana V grupas analīzei.

IV grupas filtrātā paliek mazi daudzumi Ba^{++} , Sr^{++} un Ca^{++} , kas V grupā varētu nogulsnēties Mg^{++} vietā. No Ba^{++} un Sr^{++} paliekām var atsvabināties, pieliekot filtrātam H_2SO_4 skābi, no Ca^{++} , pieliekot $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Abus reaģentus pieliek reizē un ja šķīdums ir palicis skābs, tad arī vēl NH_4OH līdz baziskai reakcijai, uzvāra un liek stāvēt 20 min. Filtrē, arī tad, ja nav radušās saredzamas nogulsnes. Tā sagatavotu filtrātu apstrādā pēc tabulas V.

Tabula V.

Pienācīgi sagatavotu IV grupas filtrātu daļa divās daļās.

Vienai daļai pieliek NH_4OH lielā pārākumā, tad $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vai Na_2HPO_4 un labi saskalo: baltas kristalliskas nogulsnes

MgNH_4PO_4 .

Pārlicināšanās dēļ nogulsnes apskata mikroskopā.

Mg (232).

Otru daļu iztvaicē sausu un mazā blīdīnā vai tīģelītī izkarsē, kamēr vairs nekūp, lai aizdzītu ammonija sālis. Jāizkarsē līdz sarkanai kvēlei arī blīdīnās augšējās malas, kur pa izkūpināšanas laiku uzso drējas ammonija sālis. Sauso atlikumu izšķīdina ūdenī un izmēģina liesmas reakcijā.

K dod violetu liesmu, kas caur diviem kobaltstikliem izskatās s ā r t a (229).

Na dod spilgtu dzeltenu liesmu, kuņas gaismā $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kristalli šķietas bāli un cilvēka miesa zila kā mironim. Caur diviem kobaltstikliem natrija liesma nav redzama (227).

Nogulsnēšanas reakcijas:

K etiķskābā šķīdumā ar $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ dod dzeltenas nogulsnes $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; **Mg** to netraucē.

Na etiķskābā šķīdumā ar magnēzija uranilacetātu dod dzeltenas kristalliskas nogulsnes (227).

Ammonija iōns meklējams tieši no pirmanalizes, to vārot ar NaOH: atdalās NH_3 , kas krāso mitru lakmusa papīrīti zilu, filtrpapīra sloksnīti, kas samērcēta HgNO_3 šķīdumā, melnu. Ja NH_4^+ iōns ir analizē klāt lielākā daudzumā, tad pēc NaOH pielikšanas to var atrast pēc NH_3 smakas.

V. Aniōnu analīze

Aniōnu analīzei ņem sevišķu daļu no analizējamās vielas. Tā kā katiōnu klātbūte, izņemot tikai Na^+ , K^+ un NH_4^+ , dažkārt traucē aniōnu atrašanu, tad katiōnus nogulsnē ar Na_2CO_3 . Šo operāciju var neizdarīt tikai tad, ja analizējamā viela ar Na_2CO_3 nedod nogulsnes.

Novārijuma pagatavošana ar Na_2CO_3 .

Cietu vai šķīdru analizējamo viela aplej ar Na_2CO_3 šķīdumu, pieļiekot pēdējo tādā daudzumā, lai maisījuma reakcija ar lakmusa papīrīti būtu stipri sārmaina. Maisījumu vāra 5—10 minūtes un filtrē. Nogulsnes vienreiz izmazgā un mazgājamo ūdeni pievieno filtrātam. Filtrātā atrodas aniōni, vismaz pa daļai, kā natrija sālis. Nogulsnēs ir visi katiōni, izņemot Na^+ , K^+ un NH_4^+ . Nogulsnes nav vajadzīgas, tās met prom.

Ja analizē ir klāt vairāki sūdrabskopā ar ammonija sālim, tad tie pa daļai pāriet filtrātā kā kompleksu savienojumi. Tos var nogulsnēt ar H_2S , filtrātu iepriekš paskābinot ar etiķskābi. Bet tādā gadījumā pēc sulfīdu nofiltrēšanas no filtrāta ar vārišanu jāizdzen arī H_2S . Arī amfotērie elektrolīti ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ u. c.), ja tos vāra ar Na_2CO_3 , nelielā daudzumā pāriet novārijumā; bet filtrātu neitrālizējot tie atkal izkrit un tos nofiltrē.

Analīzes novārijumu ar Na_2CO_3 rūpīgi neitrālizē. To izdara tādā kārtā, ka novārijumu pēc filtrēšanas vispirms viegli paskābina ar atšķ. HNO_3 vai CH_3COOH skābi, lai sadalītos Na_2CO_3 pārākums, tad ar sil-dīšanu aizdzen CO_2 ; pēc tam neitrālizē ar ļoti atšķaidītu NaOH sārmu. Ar neitrālizētu šķīdumu, lietojot to pa daļām, vispirms izzina, kādas aniōnu grupas ir klāt, pēc tam uzmeklē atsevišķus aniōnus.

Aniōnu iedalīšana grupās.

129. §. Aniōnu uzmeklēšana nav izdarāma tik sistēmātiski kā katiōnu analīze. Aniōnu uzmeklēšanai gandrīz katram aniōnam ņem atsevišķu novārijuma daļu. Iedalīšanai grupās ir tā nozīme, ka ar vienu vai diviem grupas reaģentiem var izzināt, ka veselas grupas nav klāt. Turpretī, ja grupas reakcijas rāda, ka meklētā grupa ir klāt, tad jāizdara visu grupā ietilpstošo aniōnu meklēšana, ņemot katram atsevišķu novārijuma daļu. Sk. tabulu.

Aniõnu iedalīšana grupās.

No analizējamās vielas pagatavo novārījumu ar Na_2CO_3 . Filtrātu rūpīgi neitrālīzē (128) ar atšķ. HNO_3 skābi.

Grupu raksturojums attiecībā pret BaCl_2 un AgNO_3 šķīdumu.

I	II	III*	IV																																																																				
<p>Mazu novārījuma daļu paskābina ar atšķ. HNO_3 skābi.</p> <p>AgNO_3 nedod nogulsnes. BaCl_2 dod nogulsnes, kas nešķīst aukstā atšķ. HNO_3 skābē.</p>	<p>Mazu novārījuma daļu, ja I grupas nav klāt, paskābina ar CH_3COOH skābi. BaCl_2 un AgNO_3 abi dod nogulsnes. Abējas nogulsnes šķīst aukstā atšķ. HNO_3 skābē, bet nešķīst CH_3COOH skābē.</p>	<p>Neitrālīzēts novārījums, ja I un II grupas nav klāt, dod nogulsnes ar BaCl_2 un AgNO_3. Abējas nogulsnes šķīst CH_3COOH skābē.</p>	<p>Mazu novārījuma daļu paskābina ar HNO_3 skābi. BaCl_2 nedod nogulsnes. AgNO_3 dod nogulsnes kas nešķīst aukstā atšķ. HNO_3 skābē.</p>																																																																				
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 80%;">BaSO_4, baltas.</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">§ 181</td> </tr> <tr> <td>BaSiF_6, baltas.</td> <td style="text-align: center;">220</td> </tr> </table> <p>Ja I grupa ir klāt, tad pieļauj reagentu pārākumā, pēc briža filtrē un filtrātam pieliek CH_3COONa: ja rodas nogulsnes, tad ir klāt arī II grupa.</p>	BaSO_4 , baltas.	§ 181	BaSiF_6 , baltas.	220	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">BaC_2O_4, baltas.</td> <td style="width: 10%; text-align: center;">§ 147</td> <td style="width: 30%;">$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, baltas.</td> <td style="width: 30%;"></td> </tr> <tr> <td>BaF_2, baltas.</td> <td style="text-align: center;">186</td> <td>Nogulsņu nav.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>BaCrO_4, dzeltenas.</td> <td style="text-align: center;">244</td> <td>Ag_2CrO_4, sarkanbrūnas.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>BaSO_3, baltas.</td> <td style="text-align: center;">178</td> <td>Ag_2SO_3, baltas.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>BaS_2O_3, baltas.</td> <td style="text-align: center;">182</td> <td>$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ baltas, kļūst dzeltenas, pēc tam melnas</td> <td></td> </tr> </table> <p>Ja II grupa ir klāt, tad Ba- un arī Ag-nogulsnes (reagents pārākumā) nofiltrē, rūpīgi neitrālīzē abus filtrātus ar atšķ. NH_4OH, to pieliekot pa pilienam. Ja rodas nogulsnes, tad arī III grupa ir klāt.</p>	BaC_2O_4 , baltas.	§ 147	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, baltas.		BaF_2 , baltas.	186	Nogulsņu nav.		BaCrO_4 , dzeltenas.	244	Ag_2CrO_4 , sarkanbrūnas.		BaSO_3 , baltas.	178	Ag_2SO_3 , baltas.		BaS_2O_3 , baltas.	182	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ baltas, kļūst dzeltenas, pēc tam melnas		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">BaHPO_4, baltas.</td> <td style="width: 10%; text-align: center;">§ 213</td> <td style="width: 30%;">Ag_3PO_4, dzeltenas.</td> <td style="width: 30%;"></td> </tr> <tr> <td>BaHAsO_4, baltas.</td> <td style="text-align: center;">294</td> <td>Ag_3AsO_4, sarkanbrūnas.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>BaHASO_3, baltas, tikai no konc. šķīdumiem.</td> <td style="text-align: center;">294</td> <td>Ag_3AsO_3, dzeltenas, kļūst lielākas no NaOH piliena.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ba(BO)_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.</td> <td style="text-align: center;">216</td> <td>AgBO_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas</td> <td style="text-align: center;">148</td> <td>$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.</td> <td></td> </tr> </table>	BaHPO_4 , baltas.	§ 213	Ag_3PO_4 , dzeltenas.		BaHAsO_4 , baltas.	294	Ag_3AsO_4 , sarkanbrūnas.		BaHASO_3 , baltas, tikai no konc. šķīdumiem.	294	Ag_3AsO_3 , dzeltenas, kļūst lielākas no NaOH piliena.		Ba(BO)_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.	216	AgBO_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.		$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas	148	$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 80%;"></td> <td style="width: 20%; text-align: center;">§</td> </tr> <tr> <td>AgCl, baltas.</td> <td style="text-align: center;">189</td> </tr> <tr> <td>AgBr, gaišdzeltenas.</td> <td style="text-align: center;">200</td> </tr> <tr> <td>AgJ, dzeltenas.</td> <td style="text-align: center;">204</td> </tr> <tr> <td>AgCN, baltas.</td> <td style="text-align: center;">153</td> </tr> <tr> <td>$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, baltas.</td> <td style="text-align: center;">156</td> </tr> <tr> <td>$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sarkanbrūnas.</td> <td style="text-align: center;">157</td> </tr> <tr> <td>AgClO (AgCl), baltas.</td> <td style="text-align: center;">192</td> </tr> <tr> <td>AgSCN, baltas.</td> <td style="text-align: center;">154</td> </tr> <tr> <td>AgBrO_3, baltas.</td> <td style="text-align: center;">202</td> </tr> <tr> <td>AgJO_3, baltas.</td> <td style="text-align: center;">207</td> </tr> <tr> <td>Ag_2S, melnas.</td> <td style="text-align: center;">176</td> </tr> </table>		§	AgCl , baltas.	189	AgBr , gaišdzeltenas.	200	AgJ , dzeltenas.	204	AgCN , baltas.	153	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, baltas.	156	$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sarkanbrūnas.	157	AgClO (AgCl), baltas.	192	AgSCN , baltas.	154	AgBrO_3 , baltas.	202	AgJO_3 , baltas.	207	Ag_2S , melnas.	176
BaSO_4 , baltas.	§ 181																																																																						
BaSiF_6 , baltas.	220																																																																						
BaC_2O_4 , baltas.	§ 147	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, baltas.																																																																					
BaF_2 , baltas.	186	Nogulsņu nav.																																																																					
BaCrO_4 , dzeltenas.	244	Ag_2CrO_4 , sarkanbrūnas.																																																																					
BaSO_3 , baltas.	178	Ag_2SO_3 , baltas.																																																																					
BaS_2O_3 , baltas.	182	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ baltas, kļūst dzeltenas, pēc tam melnas																																																																					
BaHPO_4 , baltas.	§ 213	Ag_3PO_4 , dzeltenas.																																																																					
BaHAsO_4 , baltas.	294	Ag_3AsO_4 , sarkanbrūnas.																																																																					
BaHASO_3 , baltas, tikai no konc. šķīdumiem.	294	Ag_3AsO_3 , dzeltenas, kļūst lielākas no NaOH piliena.																																																																					
Ba(BO)_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.	216	AgBO_2 baltas, kļūst lielākas no NH_4OH piliena.																																																																					
$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas	148	$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, baltas.																																																																					
	§																																																																						
AgCl , baltas.	189																																																																						
AgBr , gaišdzeltenas.	200																																																																						
AgJ , dzeltenas.	204																																																																						
AgCN , baltas.	153																																																																						
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, baltas.	156																																																																						
$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sarkanbrūnas.	157																																																																						
AgClO (AgCl), baltas.	192																																																																						
AgSCN , baltas.	154																																																																						
AgBrO_3 , baltas.	202																																																																						
AgJO_3 , baltas.	207																																																																						
Ag_2S , melnas.	176																																																																						
<p>* Šai grupā ietilpst vēl CO_3^{2-} (145) un SiO_3^{2-} (222); tie meklējami ar priekšmēģinājumiem.</p>																																																																							

V grupa: NO_3^- (174), NO_2^- (168), CH_3COO^- (146), ClO_3^- (195), ClO_4^- (198) un MnO_4^- (258).

Šie aniõni nedod nogulsnes: tie meklējami ar speciālām reakcijām.