

~~81-4~~
93

N. Glinka

**VISPĀRĪGĀ
KĪMIJA**

D. Mendelejeva ķīmisko elementu periodiskā sistēma

PERIODI	RINDAS	ELEMENTU GRUPAS										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	I	(H) 1,0079 1s ¹ 1 ŪDEŅRADIS										2 4,00260 1s ² 2 HĒLIJS
2	II	Li 3 6,941 2s ¹ 2 LITIJS	Be 4 9,01218 2s ² 2 BERILIJS	5	B 6 10,81 2p ¹ 2 BORS	C 7 12,011 2p ² 2 OGLEKLIS	N 8 14,0067 2p ³ 2 SLŪPEKLIS	O 9 15,9994 2p ⁴ 2 SKĀBEKLIS	F 10 18,998403 2p ⁵ 2 FLUORS			18 39,948 3p ⁶ 2 ARGONS
3	III	Na 11 22,98977 3s ¹ 2 NĀTRIJS	Mg 12 24,305 3s ² 2 MAGNIJS	13	Al 14 26,98154 3p ¹ 2 ALUMĪNIJS	Si 15 28,0855 3p ² 2 SILĪCIJS	P 16 30,97376 3p ³ 2 DZIFORS	S 17 32,06 3p ⁴ 2 SĒRS	Cl 18 35,453 3p ⁵ 2 HLORS			
4	IV	K 19 39,0983 4s ¹ 2 KĀLIJS	Ca 20 40,08 4s ² 2 KALCIJS	Sc 21 44,9559 3d ¹ 4s ² 2 SKANDIJS	Ti 22 47,90 3d ² 4s ² 2 TITĀNS	V 23 50,9415 3d ³ 4s ² 2 VANĀDIJS	Cr 24 51,996 3d ⁵ 4s ¹ 2 HROMS	Mn 25 54,9380 3d ⁵ 4s ² 2 MANGĀNS	Fe 26 55,847 3d ⁶ 4s ² 2 DZELZS	Co 27 58,9332 3d ⁷ 4s ² 2 KOBALTS	Ni 28 58,70 3d ⁸ 4s ² 2 NIĶELIS	
	V	Zn 30 65,38 4s ² 2 CINKS	Cu 29 63,546 3d ¹⁰ 4s ¹ 2 VARŠ	Ga 31 69,72 4p ¹ 2 GALLIJS	Ge 32 72,59 4p ² 2 GERMĀNIJS	As 33 74,9216 4p ³ 2 ARSENŠ	Se 34 78,96 4p ⁴ 2 SELĒNS	Br 35 79,904 4p ⁵ 2 BROMS				
5	VI	Rb 37 85,4678 5s ¹ 2 RUBĪDIJS	Sr 38 87,62 5s ² 2 STRONCIJS	Y 39 88,9059 4d ¹ 5s ² 2 ITRIJS	Zr 40 91,22 4d ² 5s ² 2 CIRKONIJS	Nb 41 92,9064 4d ⁵ 5s ¹ 2 NIOBIJS	Mo 42 95,94 4d ⁵ 5s ¹ 2 MOLIBDĒNS	Tc 43 98,9062 4d ⁵ 5s ² 2 TEHNĒCIJS	Ru 44 101,07 4d ⁷ 5s ¹ 2 RUTĒNIJS	Rh 45 102,9055 4d ⁸ 5s ¹ 2 RODIJS	Pd 46 106,4 4d ¹⁰ 5s ⁰ 2 PALLĀDIJS	
	VII	Ag 47 107,868 5s ¹ 2 SUDRABS	Cd 48 112,41 5s ² 2 KADMIJS	In 49 114,82 5p ¹ 2 INDIJS	Sn 50 118,69 5p ² 2 ALVA	Sb 51 121,75 5p ³ 2 ATIMONS	Te 52 127,60 5p ⁴ 2 TELŪRS	I 53 126,9045 5p ⁵ 2 JODS				
6	VIII	Cs 55 132,9054 6s ¹ 2 CĒZIJS	Ba 56 137,33 6s ² 2 BĀRIJS	La 57 138,9055 5d ¹ 6s ² 2 LANTĀNS	Hf 72 178,49 5d ² 6s ² 2 HAFNIJS	Ta 73 180,9479 5d ³ 6s ² 2 TANTĀLS	W 74 183,85 5d ⁴ 6s ² 2 VOLFRAMS	Re 75 186,207 5d ⁵ 6s ² 2 RĒNIJS	Os 76 190,2 5d ⁶ 6s ² 2 OSMIJS	Ir 77 192,22 5d ⁷ 6s ² 2 IRĪDIJS	Pt 78 195,09 5d ⁹ 6s ¹ 2 PLATĪNS	
	IX	Au 79 196,9665 5d ¹⁰ 6s ¹ 2 ZELTS	Hg 80 200,59 6s ² 2 DZĪVSUDRABS	Tl 81 204,37 6p ¹ 2 TALLIJS	Pb 82 207,2 6p ² 2 SVINS	Bi 83 208,9804 6p ³ 2 ISMUTS	Po 84 [209] 6p ⁴ 2 POLONIJS	At 85 [210] 6p ⁵ 2 ASTATS				
7	X	Fr 87 [223] 7s ¹ 2 FRANCIJS	Ra 88 226,0254 7s ² 2 RĀDIJS	Ac 89 [227] 6d ¹ 7s ² 2 AKTĪNIJS	Ku 104 [261] 6d ² 7s ² 2 KURČATOVIJS							

L A N T A N O Ī D I

Ce 58 140,12 4f ² 6s ² 2 CĒRIJS	Pr 59 140,9077 4f ³ 6s ² 2 PRAZEODĪMS	Nd 60 144,24 4f ⁴ 6s ² 2 NEODĪMS	Pm 61 [145] 4f ⁵ 6s ² 2 PROMETIJS	Sm 62 150,4 4f ⁶ 6s ² 2 SAMĀRIJS	Eu 63 151,96 4f ⁷ 6s ² 2 EIROPIJS	Gd 64 157,25 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 2 GADOLĪNIJS	Tb 65 158,9254 4f ⁹ 6s ² 2 ERBIJS	Dy 66 162,50 4f ¹⁰ 6s ² 2 DISPROZIJS	Ho 67 164,9304 4f ¹¹ 6s ² 2 HOLMIJS	Er 68 167,26 4f ¹² 6s ² 2 ERBIJS	Tm 69 168,9342 4f ¹³ 6s ² 2 TŪLIJS	Yb 70 173,04 4f ¹⁴ 6s ² 2 ITERBIJS	Lu 71 174,967 5d ¹ 6s ² 2 LUTĒCIJS
---	---	--	---	--	---	---	---	--	---	--	--	--	--

A K T Ī N Ī D I

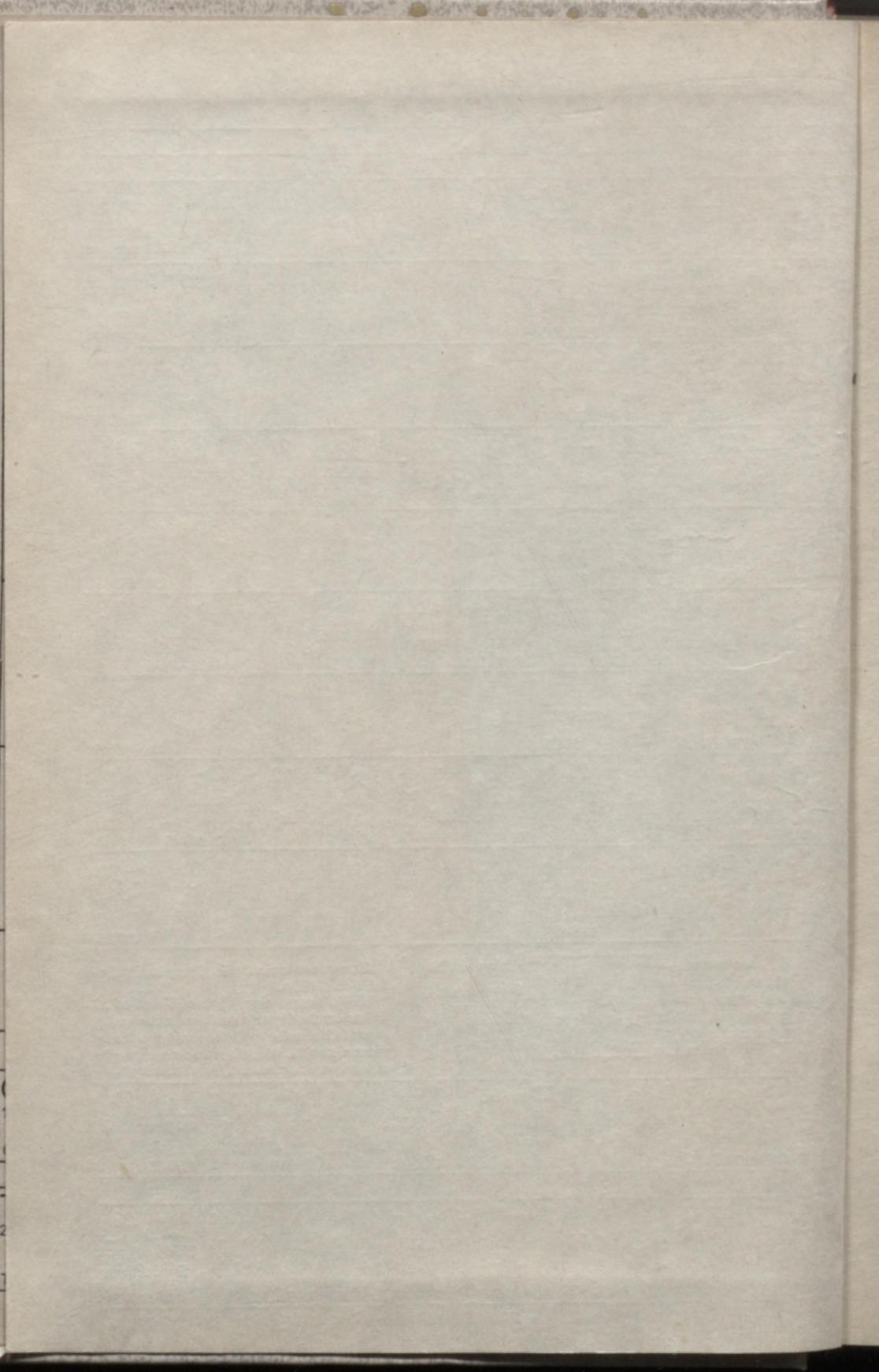
Th 90 232,0381 6d ² 7s ² 2 TORIJS	Pa 91 231,0359 5f ² 6d ¹ 7s ² 2 PROTAKTĪNIJS	U 92 238,029 5f ³ 6d ¹ 7s ² 2 URĀNS	Np 93 237,0482 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 2 NEPTŪNIJS	Pu 94 [244] 5f ⁶ 7s ² 2 PLUTONIJS	Am 95 [243] 5f ⁷ 7s ² 2 AMERIČIJS	Cm 96 [247] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² 2 KIRIJS	Bk 97 [247] 5f ⁸ 6d ¹ 7s ² 2 BERKLIJS	Cf 98 [251] 5f ¹⁰ 7s ² 2 KALIFORNIJS	Es 99 [254] 5f ¹¹ 7s ² 2 EINŠTEINIJS	Fm 100 [257] 5f ¹² 7s ² 2 FERMIJS	Md 101 [258] 5f ¹³ 7s ² 2 MENDELEJEVIJS	(No) 102 [255] 5f ¹⁴ 7s ² 2 (NOBĒLIJS)	(Lr) 103 [256] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² 2 (LOURENSIJS)
---	---	--	--	---	---	--	--	--	--	---	---	--	--

Atommasa
Elektronu izvietojums
ārējā elektronu čaulā
un iepriekšējās čaulās,
kuras aizpildās ar
elektroniem

U 92
 238,029
 5f³6d¹7s²
 URĀNS

Kārtas skaitlis
Elektronu iz-
vietojums
enerģijas
līmeņos

Atommasas dotas pēc Starptautiskās
tabulas (1977. g.)
Pēdējā ticamā cipara precizitāte ±1 vai ±3,
ja tas uzrakstīts ar mazākiem cipariem
Kvadrātiekvāš norādīti stabilāko izotopu
masas skaitļi, lekvāš norādītie elementu
simboli un nosaukumi vēl nav vispārpieņemti



~~L 81-4~~
L 93

L
540

N. Glinka

VISPĀRĪGĀ KĪMIJA

V. Rabinoviča redakcijā

PSRS Augstākās un vidējās speciālās izglītības ministrija atļāvusi lietot par mācību līdzekli augstāko mācību iestāžu neķīmijas specialitāšu studentiem



RIGA «ZVAIGZNE» 1981

540
24.1
G1473

Vija Lāča Latv. PSK
VALSTS BIBLIOTĒKA

~~81-50.015~~
0307069877

Н. Л. Глинка
ОБЩАЯ ХИМИЯ

Издание двадцатое, исправленное
Под редакцией В. А. Рабиновича
Допущено Министерством высшего и среднего специального
образования СССР в качестве учебного пособия для студентов
нехимических специальностей высших учебных заведений

Издательство «Химия» Ленинградское отделение 1978

No krievu valodas tulkojuši I. Bēra, Z. Deruma, J. Dzenitis,
A. Smīte

G 20502-191 74.81.1802000000
M802(11)-81

- © Издательство «Химия», 1974
- © Издательство «Химия», 1977, переработанное
- © Издательство «Химия», 1978, с исправлениями
- © Tulkojums latviešu valodā,
«Zvaigzne», 1981

SATURS

No priekšvārda divdesmitajam izdevumam krievu valodā	10
No priekšvārda sešpadsmitajam izdevumam krievu valodā	11
Ievads	13
1. Matērija un tās kustība	13
2. Vielas un to pārvērtības. Ķīmijas priekšmets	13
3. Ķīmijas nozīme. Ķīmija Padomju Savienības tautas saimniecībā	15
I n o d a ļ a. Atomu un molekulu mācība	17
4. Masas nezūdamības likums	18
5. Atomu un molekulu mācības galvenais saturs	19
6. Vienkāršā viela un ķīmiskais elements	21
7. Sastāva pastāvības likums. Vienkāršo attiecību likums	23
8. Tilpumu attiecību likums. Avogadro likums	25
9. Atommasa un molekulmasa. Mols	26
10. Molekulmasas noteikšana vielām gāzveida stāvoklī	28
11. Gāzes parciālais spiediens	30
12. Ekvivalents. Ekvivalentu likums	31
13. Atommasas noteikšana. Vērtība	33
14. Ķīmiskā simbolika	36
15. Svarīgākās neorganisko savienojumu klases	38
16. Ķīmiskie aprēķini	43
II n o d a ļ a. D. Mendeļejeva periodiskais likums	46
17. D. Mendeļejeva periodiskais likums	46
18. Elementu periodiskā sistēma	48
19. Periodiskās sistēmas nozīme	52
III n o d a ļ a. Atoma uzbūve. Periodiskā likuma attīstība	55
20. Radioaktivitāte	55
21. Atoma planetārais modelis	57
22. Atomspektri	59
23. Gaismas kvantu teorija	61
24. Atoma elektronu apvalka uzbūve pēc Bora	64
25. Kvantu mehānikas sākotnējie priekšstati	67
26. Viļņu funkcija	69
27. Elektronu enerģētiskais stāvoklis atomā	70
28. Galvenais kvantu skaitlis	73
29. Orbitālais kvantu skaitlis. Elektronu mākoņu formas	74
30. Magnētiskais kvantu skaitlis un spina kvantu skaitlis	79
31. Daudzelektronu atomi	82

32. Pauli princips. Atomu elektronstruktūra un elementu periodiskā sistēma	84
33. Atomu un jonu izmēri	95
34. Jonizācijas enerģija un elektrontieksme	97
35. Atomu kodolu uzbūve. Izotopi	100
36. Radioaktīvie elementi un to sabrukšana	102
37. Mākslīgā radioaktivitāte. Kodolreakcijas	106
IV nodaļa. Ķīmiskā saite un molekulu uzbūve	111
38. Ķīmiskās uzbūves teorija	112
39. Kovalentā saite. Valences saišu metode	115
40. Nepolārā un polārā kovalentā saite	119
41. Kovalentās saites veidošanās mehānismi	123
42. Kovalentās saites virziens	127
43. Elektronu atomāro orbitāļu hibridizācija	130
44. Daudzcentru saites	134
45. Molekulāro orbitāļu metode	137
46. Jonu saite	144
47. Ūdeņraža saite	148
V nodaļa. Cietu vielu un šķidrumu uzbūve	151
48. Starpmolekulārā mijiedarbība	151
49. Vielas kristāliskais stāvoklis	152
50. Kristālu iekšējā uzbūve	154
51. Reālie kristāli	156
52. Vielas amorfais stāvoklis	157
53. Šķidrums	158
VI nodaļa. Ķīmisko reakciju norises vispārīgās likumsakarības	159
54. Enerģijas pārvēršanās ķīmiskajās reakcijās	159
55. Termoķīmija	160
56. Termoķīmiskie aprēķini	161
57. Ķīmiskās reakcijas ātrums	163
58. Reakcijas ātruma atkarība no reaģējošo vielu koncentrācijas	165
59. Reakcijas ātruma atkarība no temperatūras un reaģējošo vielu dabas	167
60. Katalīze	170
61. Reakcijas ātrums heterogēnās sistēmās	172
62. Ķēdes reakcijas	173
63. Neapgriezeniskās un apgriezeniskās reakcijas. Ķīmiskais līdzsvars	175
64. Ķīmiskā līdzsvara nobīde. Le Sateljē princips	179
65. Faktori, kas nosaka ķīmisko reakciju norises virzienu	181
66. Termodinamiskie lielumi. Iekšējā enerģija un entalpija	186
67. Termodinamiskie lielumi. Entropija un Gībsa enerģija	189
68. Termodinamiskie standartlielumi. Termodinamiskie aprēķini ķīmijā	192
VII nodaļa. Ūdens. Šķidrums	197
Ūdens	197
69. Ūdens dabā	197
70. Ūdens fizikālās īpašības	197

71. Ūdens stāvokļa diagramma	200
72. Ūdens ķīmiskās īpašības	203
Šķīdumi	204
73. Šķīdumu raksturojums. Šķīšanas process	204
74. Šķīdumu koncentrācija	205
75. Hidrāti un kristālhidrāti	207
76. Šķīdība	209
77. Pārsātināti šķīdumi	213
78. Osmoze	213
79. Šķīdumu tvaika spiediens	216
80. Šķīdumu sasaldšana un viršana	218
VIII nodaļa. Elektrolītu šķīdumi	221
81. Sāļu, skābju un bāzu šķīdumu īpatnības	221
82. Elektrolītiskās disociācijas teorija	223
83. Disociācijas process	224
84. Disociācijas pakāpe. Elektrolītu stiprums	226
85. Disociācijas konstante	227
86. Stiprie elektrolīti	229
87. Skābju, bāzu un sāļu īpašības no elektrolītiskās disociācijas teorijas viedokļa	232
88. Jonu vienādojumi	235
89. Šķīdības reizinājums	238
90. Ūdens disociācija. Ūdeņraža eksponents	240
91. Jonu līdzsvara nobīde	242
92. Sāļu hidrolīze	246
IX nodaļa. Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas. Elektroķīmijas pamati	252
93. Elementu oksidētība	252
94. Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas	253
95. Oksidēšanās-reducēšanās reakciju vienādojumu sastādīšana	254
96. Svarīgākie oksidētāji un reducētāji	257
97. Oksidēšanās-reducēšanās duālisms. Iekšmolekulārā oksidēšanās-reducēšanās	259
98. Elektriskās enerģijas ķīmiskie avoti	260
99. Elektrodu potenciāli	266
100. Metālu spriegumu rinda	276
101. Elektrolīze	279
102. Elektrolīzes likumi	283
103. Elektrolīze rūpniecībā	285
104. Elektroķīmiskā polarizācija. Virsspriegums	287
X nodaļa. Dispersās sistēmas. Koloīdi	290
105. Vielas dispersais stāvoklis. Dispersās sistēmas	290
106. Vielas stāvoklis uz fāzu robežvirsmas	295
107. Koloīdi un koloīdie šķīdumi	296
108. Dispersitātes analīze. Disperso sistēmu optiskās un molekulāri kinētiskās īpašības	300
109. Sorbcija un sorbcijas procesi. Molekulārā adsorbcija	304
110. Jonu apmaiņas adsorbcija	307

111. Hromatogrāfija	310
112. Elektrokinētiskās parādības	312
113. Disperso sistēmu stabilitāte un koagulācija	315
114. Struktūru veidošanās dispersās sistēmās. Cietu ķermeņu un dispersu struktūru fizikāli ķīmiskā mehānika	319
XI nodaļa. Udeņradis	325
115. Udeņradis dabā. Udeņraža iegūšana	325
116. Udeņraža īpašības un izmantošana	326
117. Udeņraža peroksīds H_2O_2	330
XII nodaļa. Halogēni	333
118. Halogēni dabā. Halogēnu fizikālās īpašības	334
119. Halogēnu ķīmiskās īpašības	336
120. Halogēnu iegūšana un izmantošana	339
121. Halogēnu savienojumi ar ūdeņradi	341
122. Skābekli saturošie halogēnu savienojumi	346
XIII nodaļa. Sestās grupas galvenā apakšgrupa	353
Skābeklis	354
123. Skābeklis dabā. Gaiss	354
124. Skābekļa iegūšana un īpašības	356
125. Ozons	357
Sērs, selēns, telūrs	360
126. Sērs dabā. Sēra iegūšana	360
127. Sēra īpašības un izmantošana	360
128. Sērūdeņradis. Sulfīdi	362
129. Sēra(IV) oksīds. Sērpaskābe	364
130. Sēra(VI) oksīds. Sērskābe	366
131. Sērskābes iegūšana un izmantošana	369
132. Peroksisērskābe	372
133. Tiosērskābe	372
134. Sēra savienojumi ar halogēniem	373
135. Selēns. Telūrs	373
XIV nodaļa. Piektās grupas galvenā apakšgrupa	376
Slāpeklis	377
136. Slāpeklis dabā. Slāpekļa iegūšana un īpašības	377
137. Amonjaks. Amonija sāļi	378
138. Atmosfēras slāpekļa saistīšana. Amonjaka iegūšana	382
139. Hidrazīns. Hidroksilamīns. Slāpekļūdeņražskābe	385
140. Slāpekļa oksīdi	386
141. Slāpekļpaskābe	390
142. Slāpekļskābe	390
143. Slāpekļskābes iegūšana rūpniecībā	393
144. Slāpekļa riņķojums dabā	394
Fosfors	395
145. Fosfors dabā. Fosfora iegūšana un īpašības	395
146. Fosfora savienojumi ar ūdeņradi un halogēniem	397
147. Fosfora oksīdi un skābes	398
148. Minerālmēsli	400

Arsēns, antimons, bismuts	401
149. Arsēns	401
150. Antimons	404
151. Bismuts	406
XV nodaļa. Ceturtās grupas galvenā apakšgrupa	408
Ogleklis	409
152. Ogleklis dabā	409
153. Oglekļa alotropija	409
154. Oglekļa ķīmiskās īpašības. Karbīdi	413
155. Oglekļa(IV) oksīds. Ogļskābe	414
156. Oglekļa(II) oksīds	418
157. Oglekļa savienojumi ar sēru un slāpekli	421
158. Kurināmais un tā veidi	422
159. Gāzveida kurināmais	424
Organiskie savienojumi	426
160. Organisko savienojumu vispārīgs raksturojums	426
161. Organisko savienojumu raksturīgās īpatnības	427
162. Organisko savienojumu ķīmiskās uzbūves teorija	428
163. Organisko savienojumu klasifikācija	439
164. Piesātinātie ogļūdeņraži	442
165. Nepiesātinātie ogļūdeņraži	446
166. Piesātinātie cikliskie ogļūdeņraži	449
167. Aromātiskie ogļūdeņraži	449
168. Ogļūdeņražu halogēnatvasinājumi	454
169. Spirti un fenoli	455
170. Eteri	458
171. Aldehīdi un ketoni	458
172. Karbonskābes	461
173. Karbonskābju esteri. Tauki	463
174. Ogļhidrāti	465
175. Amīni	470
176. Aminoskābes un olbaltumvielas	471
177. Dabiskie un sintētiskie lielmolekulārie savienojumi (polimēri)	473
Silīcijs	480
178. Silīcijs dabā. Silīcija iegūšana un īpašības	480
179. Silīcija savienojumi ar ūdeņradi un halogēniem	482
180. Silīcija dioksīds	483
181. Silīcijskābes un to sāļi	484
182. Stikls	486
183. Keramika	488
184. Cements	489
185. Silīcijorganiskie savienojumi	490
Germānijs, alva, svins	491
186. Germānijs	491
187. Alva	492
188. Svins	496
189. Svina akumulators	499

XVI nodaļa. Metālu vispārīgās īpašības. Sakausējumi	501
190. Metālu fizikālās un ķīmiskās īpašības. Metālu, dielektriķu un pusvadītāju elektronstruktūra	501
191. Metālu kristāliskā uzbūve	506
192. Metālu iegūšana no rūdām	508
193. Ļoti tīru metālu iegūšana	511
194. Sakausējumi	512
195. Metālisku sistēmu stāvokļa diagrammas	513
196. Metālu korozija	523
XVII nodaļa. Periodiskās sistēmas pirmā grupa	530
Sārnu metāli	530
197. Sārnu metāli dabā. Sārnu metālu iegūšana un ķīmiskās īpašības	531
198. Nātrijs	533
199. Kālijs	536
Vara apakšgrupa	537
200. Varš	539
201. Sudrabs	544
202. Zelts	547
XVIII nodaļa. Kompleksie savienojumi	550
203. Koordinācijas teorijas galvenās tēzes	550
204. Komplekso savienojumu galvenie tipi. Komplekso savienojumu nomenklatūra	554
205. Komplekso savienojumu telpiskā uzbūve un izomērija	559
206. Ķīmiskās saites daba kompleksajos savienojumos	562
207. Komplekso savienojumu stabilitāte šķīdumos	568
208. Koordinācijas ietekme uz ligandu un centrālā atoma īpašībām. Ligandu savstarpējā ietekme	571
XIX nodaļa. Periodiskās sistēmas otrā grupa	575
Otrās grupas galvenā apakšgrupa	575
209. Berilijs	576
210. Magnijs	579
211. Kālijs	581
212. Dabā esošo ūdeņu cietums un tā novēršana	583
213. Stroncijs. Bārijs	586
Otrās grupas blakus apakšgrupa	586
214. Cinks	587
215. Kadmijs	592
216. Dzīvsudrabs	592
XX nodaļa. Periodiskās sistēmas trešā grupa	596
Trešās grupas galvenā apakšgrupa	596
217. Bors	597
218. Alumīnijs	600
219. Gallijs. Indijs. Tallijs	605
Trešās grupas blakus apakšgrupa. Lantanoīdi. Aktinoīdi	606
220. Skandija apakšgrupa	607
221. Lantanoīdi	608
222. Aktinoīdi	610

XXI nodaļa. Ceturtās, piektās, sestās un septītās grupas blakus apakšgrupas	613
223. Pārejas elementu vispārīgs raksturojums	613
Titāna apakšgrupa	615
224. Titāns	615
225. Cirkonijs. Hafnijs	617
Vanādijs apakšgrupa	618
226. Vanādijs	618
227. Niobijs. Tantāls	619
Hroma apakšgrupa	620
228. Hroms	620
229. Molibdēns	625
230. Volframs	626
Mangāna apakšgrupa	628
231. Mangāns	628
232. Rēnijs	632
XXII nodaļa. Periodiskās sistēmas astotā grupa	633
Cēlgāzes	633
233. Cēlgāzu vispārīgs raksturojums	633
234. Hēlijs	635
235. Neons. Argons	636
Astotās grupas blakus apakšgrupa	636
Dzelzs saime	636
236. Dzelzs. Atrašanās dabā	636
237. Dzelzs un tās sakausējumu nozīme tehnikā. Metalurģijas attīstība Padomju Savienībā	637
238. Dzelzs fizikālās īpašības. Sistēmas <i>dzelzs-ogleklis</i> stāvokļa diagramma	638
239. Čuguna un tērauda ražošana	644
240. Tērauda termiskā apstrāde	649
241. Dzelzs sakausējumi	651
242. Dzelzs ķīmiskās īpašības. Dzelzs savienojumi	654
243. Kobalts	659
244. Niķelis	660
Platīnmetāli	663
245. Platīnmetālu vispārīgs raksturojums	663
246. Platīns	665
247. Pallādijs. Irīdijs	666
Literatūra padziļinātai vispārīgās ķīmijas un neorganiskās ķīmijas apgūšanai	668
Personu rādītājs	670
Alfabētiskais rādītājs	672

**NO PRIEKŠVĀRDA DIVDESMITAJAM
IZDEVUMAM KRIEVU VALODĀ**

Iepriekšējā izdevumā N. Gļinkas «Vispārīgās ķīmijas» mācību grāmata jau daļēji pārstrādāta. Tas saistīts galvenokārt ar pāreju uz fizikālo lielumu SI vienībām. Realizējot šo pāreju, radās nepieciešamība ne tikai pārrēķināt daudzus skaitliskos lielumus, bet arī būtiski pārstrādāt vairāku jēdzienu formulējumus un daudzas definīcijas. Tā, piemēram, vairs nelieto jēdzienus «ātomsvars» («molekulsvars»), «grammolekula», «gramatoms», «gramjons» un «gramekvivalents», tādēļ dotas jaunas definīcijas jēdzieniem «mols», «ekvivalents», mainīts dažu stehiometrijas likumu formulējums. Šāda pārstrāde ir skārusi ne tikai nodaļu «Atomu un molekulu mācība», bet arī vairākas citas nodaļas. Mainīta arī elektrodu procesu vienādojumu forma, kurus tagad pieraksta nevis oksidēšanās reakcijas virzienā, bet gan reducēšanās reakcijas virzienā.

Divdesmitajā izdevumā dati par ķīmisko produktu ražošanu mūsu valstī doti pēc stāvokļa uz 1977. gada 1. janvāri.

**NO PRIEKŠVĀRDA SEŠPADSMITAJAM
IZDEVUMAM KRIEVU VALODĀ**

Profesora N. Gļinkas sarakstītajai mācību grāmatai «Vispārīgā ķīmija» ir bijuši divpadsmit izdevumi autora dzīves laikā un trīs izdevumi — pēc viņa nāves. No šīs mācību grāmatas ķīmiju ir apguvušas daudzas studentu paaudzes, padziļinātai ķīmijas apgūšanai to izmantojuši skolēni, tā bieži bijusi noderīga arī neķīmijas profesiju speciālistiem. Visi šīs grāmatas izdevumi aizvien ir bijuši ļoti populāri, jo šai mācību grāmatai piemita daudzas pozitīvas īpašības. Autors pratis skaidri, secīgi un loģiski izklāstīt mācību materiālu. Turklāt grāmata bija sava veida maza enciklopēdija vispārīgajā ķīmijā — tajā tika atspoguļoti daudzi ķīmijas jautājumi — arī tādi, kuri neietilpa augstskolu neķīmijas specialitāšu programmā.

Tomēr tagad ir radusies nepieciešamība būtiski pārstrādāt N. Gļinkas sarakstīto mācību grāmatu. Šī nepieciešamība saistīta pirmām kārtām ar to, ka pēdējo gadu desmitu laikā Padomju Savienībā strauji attīstījusies ķīmiskā rūpniecība, tā rezultātā ķīmija aizvien vairāk iesniegusies citās tautas saimniecības nozarēs un pieaugusi tās nozīme daudzu profesiju speciālistu sagatavošanā. Šim laika periodam raksturīgs arī milzīgs faktu materiāla pieaugums ķīmijā, tāpēc nepieciešama jauna pieeja mācību grāmatā ievietojamā materiāla atlasei. Visbeidzot, intensīvi turpinājies process, kurā ķīmija no empīriskas zinātnes pārvērtusies par dabaszinātņu nozari, kas balstās uz stingriem zinātniskiem pamatiem, — vispirms jau uz mūsdienu priekšstatiem par vielas uzbūvi un uz termodinamikas priekšstatiem. Visu šo iemeslu dēļ ir būtiski mainījusies ķīmijas programma skolās, un tajā tagad ietverta tādu jautājumu apgūšana, kurus agrāk aplūkoja tikai augstskolā.

Sajā izdevumā paplašinātas nodaļas, kurās apskatīta vielas uzbūve un šķīdumu teorija; īsumā aplūkoti ķīmiskās termodinamikas galvenie jautājumi un vienkāršāko ķīmiskās termodinamikas aprēķinu metodes; sīkāk nekā iepriekšējos izdevumos iztirzāti jautājumi, kas saistīti ar oksidēšanās-reducēšanās procesiem un ar metālu un sakausējumu īpašībām. Mācību grāmatas struktūra tomēr pamatos palikusi iepriekšējā.

No jauna vai gandrīz no jauna uzrakstītas šādas nodaļas: III, IV (ķīm. zin. kand. V. Rabinovičs), V (ķīm. zin. kand. P. Sokolovs), VI, IX (V. Rabinovičs un P. Sokolovs), X (ķīm. zin. dokt. A. Markovičs), XVIII (ķīm. zin. dokt. A. Stecenko). I, VII, XI, XV, XVI, XVII un XXII nodaļu pārstrādājis un papildinājis P. Sokolovs, II nodaļu — V. Rabinovičs, VIII, XIII, XIV, XIX, XX un XXI nodaļu — V. Rabinovičs un P. Sokolovs, XII nodaļu — ķīm. zin. kand. K. Kotegovs, bet apakšnodaļu «Organiskie savienojumi» (XV nodaļā) — ķīm. zin. kand. Z. Havins.

1. Matērija un tās kustība. Ķīmija pieder pie dabaszinātnēm, kuras pēta apkārtējo pasauli līdz ar visu tās formu bagātību un tajā norisošo parādību daudzveidību.

Visa daba, visa pasaule objektīvi eksistē ārpus cilvēka apziņas un neatkarīgi no tās. Pasaule ir materiāla; viss eksistējošais ir kustošās matērijas dažādi veidi, kura vienmēr atrodas nepārtrauktā kustībā, nemitīgā maiņā un attīstībā. Kustība kā pastāvīga maiņa piemīt visai matērijai kopumā un katrai tās vissīkākajai daļiņai.

Matērijas kustības formas ir daudzveidīgas. Ķermeņu sasīšana un atdzišana, gaismas izstarošana, elektriskā strāva, ķīmiskās pārvērtības, dzīvības procesi — tās visas ir matērijas kustības dažādas formas. Matērijas kustības vienas formas var pārvērsties citās. Tā, piemēram, mehāniskā kustība pārveidojas siltumkustībā, siltumkustība — ķīmiskajās pārvērtībās, ķīmiskās pārvērtības — elektriskajā strāvā utt. Šīs pārvērtības liecina par kvalitatīvi dažādo kustības formu vienību un nepārtraukto saistību.

Visās daudzveidīgajās kustības formu savstarpējās pārvērtībās precīzi tiek ievērots dabas pamatlikums — likums par matērijas un tās kustības mūžību. Šis likums attiecas uz visiem matērijas veidiem un visām tās kustības formām; nevienu matērijas veidu un nevienu kustības formu nevar iegūt no nekā un nevar pārvērst par neko. Šo tēzi apstiprina daudzus gadsimtus ilgā zinātnes pieredze.

Atsevišķās matērijas kustības formas pēta dažādas zinātnes — fizika, ķīmija, bioloģija un citas. Turpretī dabas attīstības vispāriņos likumus apskata materiālistiskā dialektika.

2. Vielas un to pārvērtības. Ķīmijas priekšmets. Katru atsevišķu matērijas veidu, kuram dotajos apstākļos piemīt noteiktas fizikālās īpašības, piemēram, ūdeni, dzelzi, sēru, kaļķus un skābekli ķīmijā sauc par vielu. Tā, piemēram, sērs — tie ir trausli kristāli gaišdzeltenā krāsā, kuri nešķīst ūdenī; sēra blīvums $2,07 \text{ g/cm}^3$; sērs kūst $112,8^\circ\text{C}$ temperatūrā. Tās visas ir sēra raksturīgās fizikālās īpašības.

Lai varētu noteikt vielas īpašības, vielai jābūt iespējami tīrā veidā. Dažreiz pat ļoti mazs piemaisījumu daudzums var stipri izmainīt vielas dažas īpašības. Piemēram, ja cinkā ir tikai dažas simtdaļas procenta dzelzs vai vara, cinka iedarbība ar sālsskābi paātrinās simtiem reižu (sk. 525. lpp.).

Vielas tīrā veidā dabā nav sastopamas. Dabā sastopamās vielas ir maisījumi, kas dažreiz sastāv no ļoti liela skaita dažādu vielu. Tā, piemēram, dabā esošais ūdens vienmēr satur izšķīdušus sāļus un gāzes. Ja kāda no vielām maisījumā ir lielā pārākumā, tad parasti visam maisījumam dod tās nosaukumu.

Vielas, kuras ražo ķīmiskā rūpniecība, — ķīmiskie produkti — arī satur kaut kādu daudzumu piemaisījumu. Lai norādītu šo vielu tīrības pakāpi, lieto speciālus apzīmējumus (kvalifikācijas) — tehnisks (техн.), tīrs (ч.), tīrs analīzei (ч. д. а.), ķīmiski tīrs (х. ч.) un sevišķi tīrs (о. ч.). Produkts, kuru apzīmē par «tehnisku», parasti satur ievērojamu daudzumu piemaisījumu, «tīrs» produkts satur mazāk, «tīrs analīzei» — vēl mazāk, «ķīmiski tīrs» — vismazāk piemaisījumu. Ar marku «sevišķi tīrs» ražo tikai dažas vielas. Noteiktas kvalifikācijas ķīmiskajā produktā pieļaujamo piemaisījumu saturu nosaka speciāli valsts standarti.

Tīra viela aizvien ir viendabīga, turpretī maisījumi var būt kā viendabīgi (homogēni), tā nevienbāīgi (heterogēni). Par viendabīgiem maisījumiem sauc tādus maisījumus, kuros ne tieši, ne ar mikroskopu nevar konstatēt šo vielu daļiņas to necīgo izmēru dēļ. Viendabīgi maisījumi ir gāzu maisījumi, daudzi šķidrums un daži sakausējumi.

Nevienbāģu maisījumu piemēri ir dažādi ieži, augsne, duļķains ūdens un putekļains gaiss. Ne vienmēr maisījuma nevienbāģums uzreiz saskatāms, dažreiz to var konstatēt tikai mikroskopā. Apskatot, piemēram, asinis, pirmajā mirklī šķiet, ka tās ir viendabīgs sarkans šķidrums, bet, apskatot tās mikroskopā, redzams, ka tās sastāv no bezkrāsaina šķidruma, kurā peld sarkani un balti ķermeņi.

Ik dienas var novērot, ka vielas pakļautas dažādām pārmaiņām — no šautenes stobra izlidojusi svina lode, atslidamās pret akmeni, sakarst tik stipri, ka svins kūst un pārvēršas par šķidrumu; tērauda priekšmets mitrā gaisā pārklājas ar rūsu; malka krāsni sadeg, atstājot tikai nelielu kaudzīti pelnu; no kokiem nokritušās lapas pamazām satrūd, pārvēršoties humusā, utt.

Svina lodei kūstot, tās mehāniskā kustība pārvēršas siltumkustībā, bet šī pārvērtība nav saistīta ar svina ķīmiskajām pārvērtībām — kā cietais, tā šķidrums svins ir viena un tā pati viela.

Citādi ir, ja, svinu ilgstoši karsējot gaisā, tas pārvēršas par svina(II) oksīdu (gletu). Šajā gadījumā svina vietā iegūst jaunu vielu ar citādām īpašībām. Tieši tāpat arī, tēraudam rūsot, malkai sadegot un lapām satrūdot, rodas jaunas vielas.

Pārvērtības, kurās no vienām vielām rodas citas, jaunas vielas, sauc par ķīmiskām pārvērtībām. Ar šādu pārvērtību pētīšanu nodarbojas ķīmija. *Ķīmija ir zinātne par vielu pārveertībām. Tā pēta vielu sastāvu un uzbūvi, vielu īpašību atkarību no to sastāva un uzbūves, kā arī to, kādos apstākļos un kādā veidā vienas vielas pārvēršas citās.*

Reizē ar ķīmiskajām pārvērtībām vienmēr notiek arī fizikālās pārmaiņas. Tāpēc ķīmija ir cieši saistīta ar fiziku. Ķīmija tāpat saistīta arī ar bioloģiju, jo bioloģiskajos procesos notiek arī nepārtrauktas vielu ķīmiskās pārvērtības. Tomēr ķīmiskās pārvērtības nevar attiecināt uz fizikālajiem procesiem, tāpat kā bioloģiskos procesus nevar attiecināt uz ķīmiskajiem un fizikālajiem procesiem — katrai matērijas kustības formai ir savas īpatnības.

3. Ķīmijas nozīme. Ķīmija Padomju Savienības tautas saimniecībā. Mūsdienu dzīvē, it īpaši ražošanas procesā, ķīmijai ir ļoti svarīga nozīme. Nav gandrīz nevienas ražošanas nozares, kas nebūtu saistīta ar ķīmijas izmantošanu. Dabā atrodam tikai izejvielas — koku, rūdu, naftu u. c. Ķīmiski pārstrādājot šos dabas materiālus, iegūst visdažādākās vielas, kas nepieciešamas lauksaimniecībai, rūpniecības izstrādājumu ražošanai un mājsaimniecībai — minerālmēslus, metālus, plastmasas, krāsas, ārstniecības vielas, ziepes, sodu utt. Lai dabiskās izejvielas varētu ķīmiski pārstrādāt, jāzina vispārīgie likumi, kuriem pakļautas vielu pārvērtības, bet šīs zināšanas dod ķīmija.

Cariskajā Krievijā nebija ķīmiskās lielrūpniecības. Tas stipri ietekmēja ķīmijas zinātnes stāvokli Krievijā. Tās attīstībai nebija materiālās bāzes. Zinātniskie pētījumi tikai retos gadījumos guva atbalstu no valsts. Lai gan darba apstākļi bija sevišķi nelabvēlīgi, tomēr krievu zinātnieki ķīmiķi deva ļoti lielu ieguldījumu visas pasaules ķīmijas zinātnē.

Lielā Oktobra revolūcija radīja visus apstākļus zinātnes brīvai attīstībai. Jau pirmajos jaunās Padomju republikas pastāvēšanas gados — smagajos sabrukuma un pilsoņu kara gados valdība sniedza ķīmijas zinātnē ļoti lielu palīdzību — tika organizēti pirmie zinātniskās pētniecības institūti un laboratorijas, kuru skaits turpmāk sāka strauji pieaugt. Daudzkārt palielinājās arī ķīmijas mācību iestāžu skaits. Plaši izvērsās zinātniskās pētniecības darbs, kas aptvēra visas ķīmijas nozares.

Pirmskara piecgadēs Padomju Savienībā praktiski no jauna tika radīta spēcīga ķīmiskā rūpniecība. Tika uzbūvēti kalnrūpniecības ķīmiskie kombināti, minerālmēslu, sintētiskā amonjaka, sintētiskā kaučuka, plastmasu un citas rūpniecības. 1941. gadā ķīmiskās rūpniecības produkcijas izlaide vairāk nekā 20 reīzu pārsniedza pirmsrevolūcijas līmeni.

Pēckara gados ievērojami paplašinājās tādas ķīmiskās rūpniecības nozares kā slāpekļa, kālija, plastmasu, sintētiskā kaučuka, hlora un tā atvasinājumu ražošana un organiskā sintēze. Sāka ražot sintētiskās šķiedras, sintētisko etilspirtu, organiskos preparātus lauksaimniecības kultūru kaitēkļu apkarošanai u. c.

Ķīmiskās rūpniecības attīstība ir viens no svarīgākajiem tehniskā progresa priekšnosacījumiem. Izmantojot ķīmiskos materiālus, iespējams palielināt ražojamās produkcijas daudzumu un paugstināt tās kvalitāti. Tāpēc Padomju Savienības tautas

saimniecības attīstības plānos ķīmiskajai rūpniecībai arī paredzēti sevišķi strauji attīstības tempi.

Šos uzdevumus atrisinās, pamatojoties uz ķīmiskās rūpniecības apgādāšanu ar jaunu tehniku, jaunu tehnoloģisko procesu izstrādāšanu, kā arī mūsdienu ķīmijas zinātnes sasniegumu ieviešanu rūpniecībā.

Ķīmiskās industrijas attīstība nodrošinās aizvien pieaugošus tautas saimniecības ķimizācijas tempus — ķīmisko materiālu un produktu arvien plašāku izmantošanu rūpniecībā un lauksaimniecībā, kā arī ražošanas ķīmisko metožu plašu izmantošanu visās tautas saimniecības nozarēs.

ATOMU UN MOLEKULU MĀCĪBA

Priekšstats par to, ka viela sastāv no atsevišķām, ļoti mazām daļiņām, — atomārā hipotēze — ir radies jau senajā Grieķijā. Tomēr zinātniski pamatotas atomu un molekulu mācības izveidošana kļuva iespējama stipri vēlāk — XVIII—XIX gs., kad fizika sāka pamatoties uz precīzu eksperimentu. Ķīmijā kvantitatīvās pētījumu metodes ieviesa M. Lomonosovs XVIII gs. otrajā pusē.

Mihails Lomonosovs dzimis 1711. gada 8. novembrī Arhangeļskas guberņā Mišaņinskas ciemā Holmogoru stacijas tuvumā zvejnieka ģimenē. Iemācījies lasīt un rakstīt no kāda tā paša ciema iedzīvotāja, M. Lomonosovs ātri vien izlasīja visas grāmatas, kuras ciemā varēja dabūt. Milzīgā zinātkāre un kaislīgā tieksme pēc zināšanām pamudināja viņu 19 gadu vecumā atstāt dzimto ciemu. 1730. gada ziemā M. Lomonosovs kājām un gandrīz bez naudas devās uz Maskavu, kur iekļuva Slāvu-grieķu-latīņu akadēmijā — vienīgajā tā laika augstākajā mācību iestādē Maskavā.

Lieliskās spējas un neatlaidīgais darbs deva M. Lomonosovam iespēju četros gados apgūt akadēmijas septiņu klašu programmu. Viņš bija to divpadsmit labāko skolnieku skaitā, kurus pārcēla uz Pēterburgu, lai viņi turpinātu mācīties pie Zinātņu akadēmijas.

Nebija vēl pagājis ne gads pēc ierašanās Pēterburgā, kad M. Lomonosovu sūtīja uz ārzemēm studēt metalurģiju un kalnrūpniecību. Pēc atgriešanās no ārzemēm 1741. gadā M. Lomonosovu iecēla par Akadēmijas fizikas klases adjunktū, bet drīz viņš kļuva par ķīmijas profesoru un Krievijas Zinātņu akadēmijas locekli.

M. Lomonosovs piederēja pie tiem retajiem, sevišķi apdāvinātajiem cilvēkiem, kuru zinātniskās idejas aizsteigušās priekšā savam laikmetam par daudziem gadu desmitiem. Viņa rosīgā zinātniskā un praktiskā darbība bija apbrīnojami plaša un daudzveidīga. «Sasniegumi, kurus fizikā, ķīmijā, astronomijā, aparātu būvē, ģeoloģijā, ģeogrāfijā, valodniecībā un vēsturē guvis Lomonosovs viens pats, būtu veselas Akadēmijas darba cienīgi,» teicis akadēmiķis S. Vavilovs.



Mihails Lomonosovs
(1711—1765)

M. Lomonosovs pirmo reizi definēja ķīmiju kā zinātni «par pārmaiņām, kas notiek jauktā ķermenī». So zinātni M. Lomonosovs iedomājās kā ķīmiskus faktus, kas apvienoti, izmantojot matemātisku izteiksmes veidu, un sakārtoti sistēmā, pamatojoties uz priekšstatiem par vielas uzbūvi. Precīzi eksperimenti ar tīrām vielām, izmantojot «mērus un svarus», jāsaista ar rezultātu teorētisko analīzi. Apsteidzot savus laikabiedrus par gadu desmitiem, M. Lomonosovs izstrādāja vielas uzbūves korpuskulāro teoriju, kurā bija jau mūsdienu atomu un molekulu mācības iezīmes.

Par savu «galveno profesiju» M. Lomonosovs uzskatīja ķīmiju, taču viņš reizē bija arī pirmais izcilais krievu fiziķis. Labi izpradzams, ka nepieciešamā cieša saikne starp ķīmiju un fiziku, viņš uzskatīja, ka ķīmija jāpēta, izmantojot fiziku, un ka ķīmiskās analīzes var pareizi izskaidrot, tikai balstoties uz fizikas likumiem. Izmantojot fiziku ķīmisko parādību izskaidrošanai, M. Lomonosovs lika pamatus jaunai zinātnei — fizikālajai ķīmiijai.

M. Lomonosovs bija ne tikai ģeniāls dabas pētnieks, bet arī filozofs materiālists. Aplūkojot dabas parādības, viņš materiālistiski atrisināja galveno filozofijas jautājumu — jautājumu par domāšanas attiecību pret esamību.

Sakarā ar M. Lomonosova neatlaidīgo prasību un pēc viņa projekta 1755. gadā Krievijā atklāja pirmo universitāti — Maskavas universitāti, kas vēlāk kļuva par vienu no Krievijas izglītības un zinātnes centriem.

4. Masas nezūdamības likums. M. Lomonosovs pie Zinātņu akadēmijas izveidoja ķīmijas laboratoriju. Tajā viņš pētīja ķīmisko reakciju norisi, sverot izejvielas un reakcijas produktus, un atklāja masas (svara) nezūdamības likumu.

Reagējošo vielu masa (svars) ir vienāda ar reakcijas rezultātā radušos vielu masu (svaru).

Šo likumu M. Lomonosovs pirmo reizi formulēja 1748. gadā, bet 1756. gadā viņš to apstiprināja eksperimentāli, apdedzinot metālus aizlodētos traukos.



Antuāns Lorāns Lavuazjē
(1743—1794)

Nedaudz vēlāk (1789) masas nezūdamības likumu neatkarīgi no M. Lomonosova atklāja franču ķīmiķis A. Lavuazjē. Viņš parādīja, ka ķīmiskajās reakcijās saglabājas ne tikai vielu kopējā masa, bet arī katra reagējošo vielu sastāvā ietilpstošā elementa masa.

Antuāns Lorāns Lavuazjē, ievērojamais franču zinātnieks, dzimis 1743. gada 26. augustā Parīzē. Viņš, tāpat kā M. Lomonosovs, ķīmijas pamatproblēmu risināšanai konsekventi izmantoja fizikas tā laika teorētiskos priekšstatu un metodes, tāpēc viņš spēja gūt ļoti svarīgus zinātniskus rezultātus.

Liels A. Lavuazjē nopelns ir ķīmijā uzkrātā milzīgā faktu materiāla sistematizācija.

tizācija. Viņš kopā ar trim citiem franču ķīmiķiem izstrādāja racionālu ķīmijas nomenklatūru un precīzi klasificēja visas tajā laikā pazīstamās vielas (elementus un ķīmiskos savienojumus).

1905. gadā A. Einšteins (sk. 63. lpp.) parādīja, ka starp ķermeņa masu m un tā enerģiju E pastāv sakarība, kas izsakāma šādi:

$$E=mc^2$$

kur c — gaismas ātrums vakuumā, $2,997925 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (vai aptuveni $300\,000 \text{ km/s}$). Šis vienādojums, kuru sauc par Einšteina vienādojumu, ir pareizs kā makroskopiskiem ķermeņiem, tā arī mikropasaules daļiņām (piemēram, elektroniem un protoniem). Ķīmiskajās reakcijās vienmēr izdalās vai tiek uzņemta enerģija (sk. 54. §). Tāpēc, aprēķinot vielu masu, jāņem vērā arī tās pieaugums vai zudums, kas atbilst dotajā reakcijā izdalītajai vai uzņemtajai enerģijai. Taču, tā kā c^2 vērtība ir milzīga, tad ķīmiskajās reakcijās izdalītajai vai uzņemtajai enerģijai atbilst ļoti mazas masas vērtības, kuras nav iespējams izmērīt.* Tāpēc var neņemt vērā to masu, kura ķīmiskajās reakcijās tiek pievadīta vai aizvadīta ar enerģiju.

5. Atomu un molekulu mācības galvenais saturs. Atomu un molekulu mācības pamatus pirmais iztirzāja M. Lomonosovs. 1741. gadā vienā no saviem pirmajiem darbiem «Matemātiskās ķīmijas elementi» viņš formulēja savas tā sauktās vielas uzbūves korpuskulārās teorijas svarīgākās tēzes.

Saskaņā ar M. Lomonosova priekšstatiem visas vielas sastāv no ārkārtīgi sīkām neredzamām daļiņām, kas ir fizikāli nedalāmas un spēj savstarpēji saistīties. No šo daļiņu īpašībām ir atkarīgas vielu īpašības. M. Lomonosovs uzskatīja, ka pastāv divi daļiņu veidi: sīkākās daļiņas — «elementi», kas atbilst atomiem šī termina mūsdienu izpratnē, un lielākās daļiņas — «korpuskulas», kuras tagad sauc par molekulām.

Katrai korpuskulai ir tāds pats sastāvs kā visai vielai. Ķīmiski atšķirīgām vielām ir dažāda sastāva korpuskulas. «Korpuskulas ir viena veida, ja tās sastāv no vienāda skaita vienu un to pašu elementu, kas savienoti vienādā veidā», un «korpuskulas ir dažādas, ja to elementi ir dažādi un savienoti dažādā veidā vai dažādā skaitā».

No minētajām definīcijām redzams, ka par vielu dažādības cēloni M. Lomonosovs uzskatīja ne tikai korpuskulu sastāva atšķirības, bet arī elementu dažādu sakārtojumu korpuskulā.

M. Lomonosovs uzsvēra, ka korpuskulu kustība notiek saskaņā ar mehānikas likumiem; bez kustības nav iespējamas korpuskulu savstarpējās sadursmes vai kāda cita veida savstarpēja iedarbība — tāpat nav iespējamas arī korpuskulu

* Piemēram, no ūdeņraža un hlora veidojoties vienam molam hlorūdeņraža (masa $36,461 \text{ g}$), izdalās enerģija, kas atbilst aptuveni 10^{-9} g masas.

pārvērtības. Tā kā visas vielu pārvērtības saistītas ar korpuskulu kustību, tad ķīmiskās pārvērtības jāpēta ne tikai ar ķīmijas metodēm, bet arī ar fizikas un matemātikas metodēm.

Vairāk nekā 200 gadu laikā, kuri aizritējuši, kopš dzīvoja un strādāja M. Lomonosovs, viņa idejas par vielas uzbūvi ir vispusīgi pārbaudītas un to pareizība ir pilnībā apstiprinājusies. Tagad uz atomu un molekulu mācību pamatojas visi mūsu priekšstati par matērijas uzbūvi, vielu īpašībām un fizikālo un ķīmisko parādību dabu.

Atomu un molekulu mācības pamatā ir vielas uzbūves pārrauktības (diskrētuma) princips: jebkura viela nav viskaut kas nepārtraukts, bet sastāv no atsevišķām ļoti mazām daļiņām. Atšķirības starp vielām ir atkarīgas no atšķirībām starp šo vielu daļiņām; vienas vielas daļiņas ir vienādas, bet dažādu vielu daļiņas — atšķirīgas. Visos apstākļos vielas daļiņas atrodas kustībā; jo augstāka ir ķermeņa temperatūra, jo intensīvāka šī kustība.

Lielākajai daļai vielu šīs daļiņas ir molekulas. *Molekula ir vielas vismazākā daļiņa, kurai piemīt šīs vielas ķīmiskās īpašības.* Molekulas savukārt sastāv no atomiem. *Atoms ir elementa vismazākā daļiņa, kurai piemīt šī elementa ķīmiskās īpašības.* Molekulas sastāvā var ietilpt dažāds skaits atomu. Tā, piemēram, cēlgāzu molekulas sastāv no viena atoma, tādu vielu kā ūdeņraža un slāpekļa molekulas — no diviem atomiem, ūdens molekulas — no trim atomiem utt. Viskomplicētāko vielu — olbaltumvielu un nukleīnskābju — molekulas sastāv no simtiem tūkstošiem atomu. Turklāt atomi var savienoties cits ar citu ne tikai dažādās attiecībās, bet arī dažādā veidā. Tāpēc dažādu vielu skaits ir ļoti liels, lai gan ķīmisko elementu skaits ir samērā neliels.

Bieži vien rodas jautājums, kāpēc kādas vielas molekulai nepiemīt šīs vielas fizikālās īpašības. Lai labāk izprastu atbildi uz šo jautājumu, aplūkosim vairākas vielu fizikālās īpašības, piemēram, kušanas un viršanas temperatūru, siltumkapacitāti, mehānisko izturību, cietību, blīvumu un elektrovadītspēju.

Tādas īpašības kā kušanas un viršanas temperatūra, mehāniskā izturība un cietība nosaka dotās vielas starpmolekulāro saišu stiprums, šai vielai atrodoties atbilstošajā agregātvoklī; tāpēc līdzīgus jēdzienus nevar piemērot atsevišķām molekulām. Blīvums ir īpašība, kura piemīt atsevišķai molekulai un kuru var aprēķināt. Taču molekulas blīvums vienmēr ir lielāks par vielas blīvumu (pat cietā stāvoklī), jo jebkurā vielā starp molekulām vienmēr ir arī brīva telpa. Savukārt tādas īpašības kā elektrovadītspēja un siltumkapacitāte nosaka nevis molekulu īpašības, bet vielas struktūra kopumā. Lai par to pārliecinātos, tikai jāatceras, ka šīs īpašības stipri mainās, mainoties vielas agregātvoklim, turpretī ar molekulām šādos apstākļos nenotiek dziļākas pārvērtības. Tātad dažu fizikālo īpašību jēdzieni nav piemērojami atsevišķai molekulai, bet citu fizikālo īpašību jēdzieni ir piemērojami, taču pašas šīs īpašības molekulām un vielām kopumā ir atšķirīgas pēc lieluma.

Ne vienmēr daļiņas, kas veido vielu, ir molekulas. Daudzām vielām cietā un šķidrā stāvoklī ir nevis molekulāra, bet gan jonu struktūra, piemēram, lielākajai daļai sāļu. Vairākām vielām ir atomāra struktūra. Cietu vielu un šķidrums uzbūve sīkāk aplūkota V nodaļā, bet šeit norādīsim tikai to, ka vielām ar jonu vai atomāru struktūru ķīmisko īpašību nesēji ir nevis molekulas, bet gan tās jonu vai atomu kombinācijas, no kurām veidota dotā viela.

6. Vienkāršā viela un ķīmiskais elements. D. Mendeļejevs bija viens no pirmajiem ķيميķiem, kurš norādīja uz nepieciešamību atšķirt jēdzienus vienkārša viela un ķīmiskais elements.

Patiesi, katru vienkāršu vielu raksturo noteiktas fizikālās un ķīmiskās īpašības. Kad kāda vienkārša viela piedalās ķīmiskajā reakcijā un veido jaunu vielu, tad tā zaudē lielāko daļu no savām īpašībām. Piemēram, dzelzs, savienojoties ar sēru, zaudē metālisko spīdumu, kaļamību, magnētiskās īpašības u. c. Tātad dzelzs(II) sulfidā nav vairs dzelzs, kādu to pazīstam vienkāršas vielas veidā. Tomēr, tā kā no dzelzs(II) sulfida ar ķīmiskajām reakcijām atkal var iegūt metālisku dzelzi, tad ķيميķi saka, ka dzelzs(II) sulfida sastāvā ietilpst *elements* dzelzs, ar šo vārdu saprotot to materiālu, no kura sastāv metāliskā dzelzs. Tāpat kā dzelzs, arī sērs dzelzs(II) sulfidā neatrodas trauslas, dzeltenas, degošas vielas — sēra veidā, bet *elementa* sēra veidā. Tieši tāpat arī ūdeņradis un skābeklis, no kuriem sastāv ūdens, tajā atrodas nevis kā gāzveida ūdeņradis un skābeklis ar tiem piemītošajām raksturīgajām īpašībām, bet gan *elementu* — ūdeņraža un skābekļa veidā. Ja turpretī šie elementi atrodas «brīvā stāvoklī», t. i., nav ķīmiski saistīti ne ar vienu citu elementu, tad tie veido vienkāršas vielas.

Ķīmisko elementu var definēt kā *atomu veidu, kuram raksturīgs noteikts īpašību kopums*.^{*} Savienojoties viena un tā paša elementa atomiem, veidojas vienkāršas vielas, turpretī, kombinējoties dažādu elementu atomiem, veidojas vai nu vienkāršu vielu maisījums, vai salikta viela.

Atšķirība starp vienkāršu vielu un elementu kļūst sevišķi skaidra, kad sastopamies ar vairākām vienkāršām vielām, kas sastāv no viena un tā paša elementa.

Ņemsim, piemēram, fosfora gabalu. Tā ir balta, puscaurspīdīga viela, kas kūst 44,2°C temperatūrā, ļoti indīga; gaisā fosfors tumsā spīd un var pats no sevis uzliesmot. Fosfors ir vienkārša viela, to nevar sadalīt citās vielās. Tomēr, ja fosforu karsē bez gaisa piekļuves, tad pēc kāda laika tā īpašības krasi mainās — fosfors iegūst sarkanvioletu krāsu, pārstāj tumsā spīdēt, nav vairs indīgs un gaisā vairs pats no sevis neuzliesmo, turklāt šis jaunās īpašības neizzūd, kad karsēšanu pārtrauc. Tātad neapšaubāmi noris vienas vielas pārvēršanās citā vielā, bet šī pārvēršanās ir

^{*} Jēdziena «ķīmiskais elements» definīcija, kas pamatojas uz atoma uzbūves teoriju, dota 35. §.

īpatnēja — ņemtā viela nesadalās un nekas tai nepievienojas. Tāpēc jāatzīst, ka abas vielas — gan sākotnēji ņemtā, gan arī pēc karsēšanas iegūtā — ir tikai dažādas formas, kurās viens un tas pats elements fosfors eksistē brīvā veidā. Pirmo no šīm vielām sauc par balto fosforu, bet otro — par sarkano fosforu.

Pierādījums tam, ka baltais un sarkanais fosfors tiešām ir viena un tā paša elementa dažādas formas un sastāv no vienādiem atomiem, ir šo vielu attieksme pret skābekli, — sildot skābekli, kā baltais fosfors, tā sarkanais fosfors reaģē ar to, veidojot vienu un to pašu vielu — fosfora(V) oksīdu. Tātad elements fosfors brīvā stāvoklī var eksistēt vairāku vienkāršu vielu veidā.

Līdzīgi fosforam arī daudzi citi elementi brīvā stāvoklī eksistē vairāku vienkāršu vielu veidā.

Ķīmiskā elementa eksistenci vairāku vienkāršu vielu veidā sauc par alotropiju, bet dažādās vienkāršās vielas, kuras veido viens un tas pats elements, sauc par šī elementa alotropiskajām modifikācijām. Dažos gadījumos alotropijas parādību nosaka tas, ka dažādu alotropisko modifikāciju molekulas sastāv no atšķirīga skaita atomu, bet citos gadījumos alotropija saistīta ar to, ka dažādu alotropisko modifikāciju kristāliem ir atšķirīga uzbūve. Tā, piemēram, baltais fosfors sastāv no P_4 molekulām, bet sarkanā fosfora kristāliem ir pilnīgi citāda — polimērveida struktūra (sk. 145. §).

Dažādi elementi uz Zemes sastopami ļoti atšķirīgos daudzumos. Elementu izplatību Zemes garozā pēta ģeoķīmija, kuras izveidošanā liela nozīme ir padomju zinātnieku V. Vernadska un A. Fersmaņa* darbiem.

Visizplatītākais elements Zemes garozā ir skābeklis. Otro vietu ieņem silīcijs (27%), pēc tam seko alumīnijs, dzelzs, kalcijs, nātrijs, kālijs, magnijs un ūdeņradis. Šie deviņi elementi sastāda vairāk nekā 98% no Zemes garozas masas, turpretī visi pārējie elementi veido mazāk nekā 2% no Zemes garozas masas. Šajos divos procentos ietilpst arī tādi tautas saimniecībā plaši izmantojami elementi kā varš, cinks, svins, niķelis, sērs, fosfors u. c.

* Vladimirs Vernadskis (1863—1945), akadēmiķis, PSRS Valsts prēmijas laureāts, ievērojamākais mineralogs un ģeoķīmiķis, viens no ģeoķīmijas, kā arī tās atzarojuma — biogeoķīmijas pamatlicējiem. Biogeoķīmija pēta organismu līdzdalību ģeoķīmiskajos procesos. Daudzus savas zinātniskās darbības gadus V. Vernadskis veltījis minerālu veidošanās procesu noskaidrošanai un Zemes garozas sastāva pētīšanai. V. Vernadska darbi par radioaktīvajiem minerāliem un mazizplatītu metālu rūdām noderēja par zinātnisku pamatu reto metālu rūpniecības attīstībai Padomju Savienībā.

Aleksandrs Fersmanis (1883—1945), akadēmiķis, Leņina prēmijas un PSRS Valsts prēmijas laureāts, V. Vernadska skolnieks. A. Fersmanis ir daudzu ļoti svarīgu darbu autors ģeoķīmijā. Viņš veicis milzu darbu Padomju Savienības minerālo bagātību izlūkošanā un izpētē, kā arī atklājis vairākas vērtīgu izrakteņu atradnes.

Lai raksturotu elementu izplatību Zemes garozā, A. Fersmanis ieviesa jēdzienu par atomprocentiem, t. i., par elementu atomu procentuālo saturu Zemes garozā. Viena un tā paša elementa atomprocenti un masas procenti ir atšķirīgi. Tā, piemēram, ūdeņradis pēc atomu skaita Zemes garozā ieņem trešo vietu (17%), bet pēc masas — devīto vietu (1%).

7. Sastāva pastāvības likums. Vienkāršo attiecību likums. M. Lomonosova zinātniskās idejas par vielas uzbūvi viņa laikabiedri nesaprata. Turklāt tajā laikā nebija iespējama šo M. Lomonosova uzskatu eksperimentāla pārbaude. Tāpēc atomu un molekulu mācības izstrādāšana XVIII gs. otrajā pusē nemaz nevirzījās uz priekšu. Šīs mācības galīgai izveidošanai trūka likumu, kas nosaka, kādas ir attiecības starp to vielu daudzumiem, kuras savā starpā reaģē un veidojas ķīmiskajās reakcijās. Šos likumus atklāja tikai XVIII gs. beigās — XIX gs. sākumā.

Masas nezūdamības likuma atklāšanas rezultātā kopš XVIII gs. beigām ķīmijā stabilu vietu ieņēma kvantitatīvās pētīšanas metodes. Tika izpētīts daudzu vielu kvantitatīvais sastāvs, un uz šo pētījumu pamata atklāts sastāva pastāvības likums.

Attiecības starp dotajā savienojumā ietilpstošo elementu masām ir pastāvīgas un nav atkarīgas no šī savienojuma iegūšanas metodes.

Daudzi elementi, savienojoties savā starpā, var veidot dažādas vielas. Katrai no šīm vielām raksturīga noteikta attiecība starp šo elementu masām. Tā, piemēram, ogleklis ar skābekli veido divus savienojumus. Viens no tiem — oglekļa(II) oksīds jeb oglekļa oksīds — satur 42,88% (pēc masas) oglekļa* un 57,12% (pēc masas) skābekļa. Otrs savienojums — oglekļa(IV) oksīds jeb oglekļa dioksīds — satur 27,29% (pēc masas) oglekļa un 72,71% (pēc masas) skābekļa. Pētot līdzīgus savienojumus, Dž. Daltons** 1803. gadā atklāja vienkāršo attiecību likumu.

Ja divi elementi veido viens ar otru vairākus ķīmiskus savienojumus, tad viena elementa masas, kas šajās vielās savienojušās ar vienu un to pašu otra elementa masu, savā starpā attiecas kā nelieli veseli skaitļi.

Dž. Daltons pamatojās uz vielas uzbūves atomu teoriju. Vienkāršo attiecību likuma atklāšana bija šīs teorijas apstiprinājums. Šis likums tieši parādīja, ka savienojumu sastāvā elementi ietilpst tikai noteiktās porcijās. Aprēķināsim, piemēram, skābekļa masu, kas savienojas ar vienu un to pašu masu oglekļa, veidojoties

* Seit un turpmāk masu procentuālā attiecība apzīmēta ar % (pēc masas), bet tilpumu procentuālā attiecība ar % (pēc tilpuma).

** Džons Daltons (1766—1844), angļu zinātnieks, strādājis fizikas, ķīmijas un meteoroloģijas nozarēs. Pētot gāzu īpašības, viņš atklāja gāzu parciālā spiediena likumu. It sevišķi lieli ir Dž. Daltona nopelni atomu teorijas attīstībā.

oglekļa(II) oksīdam un oglekļa(IV) oksīdam. Šajā nolūkā izdala savā starpā skaitļus, kas izsaka skābekļa un oglekļa saturu katrā oksīdā. Iegūst, ka uz vienu oglekļa masas vienību oglekļa(IV) oksīdā ir tieši divas reizes vairāk skābekļa nekā oglekļa(II) oksīdā.

Savienojums	Oglekļa saturs (masas %)	Skābekļa saturs (masas %)	Skābekļa masas vienību skaits uz vienu oglekļa masas vienību
Oglekļa(II) oksīds	42,88	57,12	1,33
Oglekļa(IV) oksīds	27,29	72,71	2,66

Elementu spēja savienoties tikai noteiktās porcijās liecināja par vielas pārtraukto (diskrēto) uzbūvi. Attīstot atomu teoriju, Dž. Daltons ieviesa priekšstatu par atomiem un par elementu relatīvajām atommasām, kurš tuvs mūsdienu priekšstatiem par šiem jēdzieniem. Par atommasas vienību viņš pieņēma paša vieglākā atoma — ūdeņraža atoma masu. Dž. Daltons pirmo reizi ķīmijas vēsturē sastādīja atommasu tabulu, kurā bija ietverti 14 elementi.

Sastāva pastāvības likums un vienkāršo attiecību likums izriet no atomu un molekulu mācības. Vielas ar molekulāru struktūru sastāv no vienādām molekulām. Tāpēc saprotams, ka tādu vielu sastāvs ir pastāvīgs. Ja no diviem elementiem veidojas vairāki savienojumi, tad šo elementu atomi savienojas cits ar citu, veidojot dažāda, bet noteikta sastāva molekulas. Piemēram, oglekļa(II) oksīda molekula sastāv no viena oglekļa atoma un viena skābekļa atoma, bet oglekļa(IV) oksīda molekulā ietilpst viens oglekļa atoms un divi skābekļa atomi. Protams, skābekļa masa uz vienu un to pašu oglekļa masu otrajā no šiem savienojumiem ir divas reizes lielāka nekā pirmajā savienojumā.

Atšķirībā no masas nezūdamības likuma, kura pareizību pilnībā apstiprinājuši atklājumi, kas izdarīti pēc šī likuma atklāšanas, sastāva pastāvības likums un vienkāršo attiecību likums nav tik vispārīgi. Sakarā ar izotopu (sk. 35. §) atklāšanu noskaidrojās, ka attiecības starp kādas vielas sastāvā ietilpstošo elementu masām ir pastāvīgas tikai tad, ja ievērots nosacījums par šo elementu izotopiskā sastāva pastāvību. Mainoties elementa izotopiskajam sastāvam, mainās arī savienojuma masas sastāvs. Piemēram, smagais ūdens (sk. 72. §) satur aptuveni 20% (pēc masas) ūdeņraža, bet parastais ūdens — tikai 11% ūdeņraža.

XX gs. sākumā N. Kurnakovs (sk. 522. lpp.), pētot metālu sakausējumus, atklāja mainīga sastāva savienojumus. Šajos savienojumos dotā elementa vienai masas vienībai var atbilst dažāds skaits otra elementa masas vienību. Tā, piemēram, savienojumā, kuru bismuts veido ar talliju, tallija masas vienībai var atbilst 1,24...1,82 masas vienības bismuta.

Mūsu gadsimta trīsdesmitajos gados noskaidrojās, ka mainīga sastāva savienojumus veido ne tikai metāli savā starpā, bet šādi

savienojumi sastopami arī starp citām cietām vielām, piemēram, oksīdiem, metālu savienojumiem ar sēru, slāpekli, oglekli un ūdeņradi.

Daudziem mainīga sastāva savienojumiem noskaidrotas robežas, kādās var mainīties to sastāvs. Tā, piemēram, titāna(IV) oksīdā TiO_2 uz masas vienību titāna var būt 0,65...0,67 masas vienības skābekļa, tas atbilst formulai $TiO_{1,9...2,0}$. Protams, tāda veida formulas neparāda molekulas sastāvu, — mainīga sastāva savienojumiem ir nevis molekulāra struktūra, bet gan atomāra struktūra. Šīs formulas tikai parāda, kādās robežās var mainīties vielas sastāvs.

Dažādiem savienojumiem iespējamās sastāva maiņas robežas ir atšķirīgas. Turklāt šīs robežas mainās, mainoties temperatūrai.

Ja divi elementi viens ar otru veido vairākus mainīga sastāva savienojumus, tad šajā gadījumā nav piemērojams arī vienkāršo attiecību likums. Piemēram, titāns ar skābekli veido vairākus mainīga sastāva oksīdus, no kuriem svarīgākie ir $TiO_{1,46...1,56}$ un $TiO_{1,9...2,0}$. No formulām redzams, ka šajā gadījumā, kā arī līdzīgos gadījumos vienkāršo attiecību likums netiek ievērots.

Vienkāršo attiecību likums nav spēkā arī vielām, kuru molekulas sastāv no liela skaita atomu. Piemēram, pazīstami ogļūdeņraži, kuru formulas ir $C_{20}H_{42}$ un $C_{21}H_{44}$. Udeņraža masas vienību skaits, kas šajos un tiem līdzīgos savienojumos atbilst vienai masas vienībai oglekļa, savstarpēji attiecas kā veseli skaitļi, bet šos skaitļus nevar nosaukt par nelieliem.

8. Tilpumu attiecību likums. Avogadro likums. Pirmos kvantitatīvos gāzu reakciju pētījumus veica franču zinātnieks Ž. Gē-Lisaks — pazīstamā gāzu termiskās izplešanās likuma autors. Izvērtējot reagējošo un reakcijas rezultātā radušos gāzu tilpumus, Ž. Gē-Lisaks nonāca pie vispārinājuma, kas pazīstams ar nosaukumu vienkāršo tilpumu attiecību likums jeb Gē-Lisaka «ķīmiskais likums».

Reagējošo gāzu tilpumi attiecas cits pret citu un pret reakcijas rezultātā radušos gāzu tilpumiem kā nelieli veseli skaitļi.

Piemēram, reaģējot 2 tilpumiem ūdeņraža ar 1 tilpumu skābekļa, rodas 2 tilpumi ūdens tvaika.

Protams, šādā gadījumā tiek pieņemts, ka visi tilpumi mērīti vienādā spiedienā un temperatūrā.

1811. gadā itāliešu fiziķis A. Avogadro izskaidroja reagējošo gāzu vienkāršās tilpumu attiecības, atklādamas likumu.

Jebkuru gāzu vienādos tilpumos, kas ņemti vienādā temperatūrā un vienādā spiedienā, ir vienāds molekulu skaits.

Šis likums (Avogadro likums) ieviesa zinātnē priekšstatu par molekulām kā vielas vissīkākajām daļiņām, vienlaikus saglabājot priekšstatu par atomiem kā elementa vissīkākajām daļiņām. A. Avogadro it īpaši uzsvēra, ka vienkāršo vielu molekulām nepavisam nav jābūt identiskām ar atomiem, gluži otrādi — tās parasti sastāv no vairākiem dotā elementa atomiem.

Avogadro likums ļāva izdarīt secinājumus par atomu skaitu gāzu molekulās. Tā, piemēram, uz šī likuma pamata tika pieņemts, ka tādu gāzu kā ūdeņradis, hlors, skābeklis un slāpeklis molekulas sastāv no diviem atomiem. Šis pieņēmums izskaidroja Ž. Gē-Lisaka noteiktās gāzu tilpumu attiecības.

Avogadro likumam bija svarīga nozīme elementu atommasu un saliktu vielu molekulmasu noteikšanā (sk. 10. §).

9. Atommasa un molekulmasa. Mols. Uz Avogadro likumu pamatojas svarīgākā metode gāzveida vielu molekulmasas noteikšanai. Taču pirms runājam par šo metodi, jāatgādina, kādās vienībās izsaka molekulmasu un atommasu.

Aprēķinot atommasas, sākotnēji par masas vienību pieņēma ūdeņraža kā paša vieglākā elementa atoma masu un attiecībā pret to aprēķināja citu elementu atommasas. Taču, tā kā vairumam elementu atommasu nosaka, pamatojoties uz šo elementu skābekļa savienojumu sastāvu, tad faktiski aprēķinus izdarīja attiecībā pret skābekļa atommasu, kura bija pieņemta vienāda ar 16; līdz ar to attiecība starp skābekļa un ūdeņraža atommasu ir 16:1. Vēlāk izdarītie precīzākie mērījumi parādīja, ka šī attiecība ir 15,874:1 vai 16:1,0079. Skābekļa atommasas maiņa izraisītu atommasu maiņu lielākajai daļai elementu, tāpēc nolēma skābekļa atommasu atstāt 16, ūdeņraža atommasu pieņemot vienādu ar 1,0079.

Tātad par atommasas vienību pieņēma 1/16 skābekļa atoma masas un to nosauca par skābekļa vienību. Turpmāk tika konstatēts, ka dabā esošais skābeklis ir izotopu (sk. 35. §) maisījums, tā ka masas vienība — skābekļa vienība raksturo skābekļa dabisko izotopu vidējās atommasas vērtību. Atomfizikā tāda vienība bija nepiemērota, un šajā zinātnes nozarē par atommasas vienību tika pieņemta 1/16 no skābekļa ^{16}O atoma masas. Rezultātā izveidojās divas atommasu skalas — ķīmiskā skala un fizikālā skala, kuru vienlaicīga pastāvēšana radīja lielas neērtības.

1961. gadā tika pieņemta vienota relatīvo atommasu skala, kuras pamatā ir atommasas vienība (saīsināti — a.m.v.), kas ir $1/12$ oglekļa izotopa ^{12}C atoma masas. Saskaņā ar šo skalu skābekļa un ūdeņraža relatīvās atommasas vienādas attiecīgi ar 15,9994 un 1,0079 a.m.v.

Tādējādi tagad *par elementa relatīvo atommasu* (vai vienkārši — *atommasu*) sauc tā atoma masu, kas izteikta atommasas vienībās.

Jebkuras vielas molekulas masa vienāda ar šo molekulu veidojošo atomu masu summu. Tāpēc molekulmasa vienāda ar atbilstošo atommasu summu. Piemēram, no diviem atomiem sastāvošās ūdeņraža molekulas molekulmasa ir vienāda ar 2,0158 a.m.v.; ūdens molekulā ir divi ūdeņraža atomi un viens skābekļa atoms, tāpēc tās molekulmasa vienāda ar $15,9994 + 2 \cdot 1,0079 = 18,0152$ a.m.v., utt. Tātad *par vienkāršas vai saliktas vielas relatīvo molekulmasu* (vai vienkārši — *molekulmasu*) sauc tās molekulas masu, kas izteikta atommasas vienībās.

Jāpiezīmē, ka vēl samērā nesen terminu «atommasa» un «molekulmasa» vietā lietoja terminus «atomsvars» un «molekulvars».

Līdz ar masas un tilpuma vienībām ķīmijā lieto arī vielas daudzuma vienību, kuru sauc par molu (saīsinātais apzīmējums «mol»).

Mols ir vielas daudzums, kas satur tik daudz molekulu, atomu, jonu, elektronu vai citu struktūrvienību, cik atomu ir 12 gramos oglekļa izotopa ^{12}C .

Lietojot jēdzienu «mols», katrā konkrētā gadījumā precīzi jānorāda, tieši par kādām struktūrvienībām tiek runāts. Piemēram, jāatšķir šādi jēdzieni: mols ūdeņraža atomu, mols ūdeņraža molekulu un mols ūdeņraža jonu.

Tagad vienā molā vielas esošo struktūrvienību skaits (Avogadro skaitlis) ir noteikts ļoti precīzi. Praktiskiem aprēķiniem to pieņem vienādu ar $6,02 \cdot 10^{23}$.

Viena mola jebkuras vielas masu sauc par tās molmasu. Molmasu parasti izsaka gramos uz molu (g/mol). Tā kā vienā molā jebkuras vielas ir vienāds skaits struktūrvienību, tad vielas molmasa M (g/mol) ir proporcionāla atbilstošās struktūrvienības masai, t. i., dotās vielas relatīvajai molekulmasai (vai atommasai), M_{rel} (a.m.v.):

$$M = KM_{\text{rel}}$$

kur K — proporcionalitātes koeficients, kas vienāds visām vielām.

Labi redzams, ka $K=1$. Patiešām, oglekļa izotopam ^{12}C $M_{\text{rel}}=12$ a.m.v., bet molmasa (saskaņā ar jēdziena «mols» definīciju) vienāda ar 12 g/mol. Tātad $M(\text{g/mol})$ un M_{rel} (a.m.v.) skaitliskās vērtības sakrīt, bet tas nozīmē, ka $K=1$. No tā izriet, ka *vielas molmasa, kas izteikta gramos uz molu, skaitliski vienāda ar tās relatīvo molekulmasu (atommasu), kas izteikta atommasas vienībās*. Tā, piemēram, atomārā ūdeņraža molmasa vienāda ar 1,0079 g/mol, bet molekulārā ūdeņraža molmasa — ar 2,0158 g/mol; molekulārā skābekļa molmasa ir 31,9988 g/mol.

Saskaņā ar Avogadro likumu jebkuras gāzes vienāds molekulu skaits vienādos apstākļos ieņem vienādu tilpumu. No otras puses, saskaņā ar definīciju 1 mols jebkuras vielas satur vienādu skaitu daļiņu. No tā izriet, ka *noteiktā temperatūrā un spiedienā 1 mols jebkuras vielas gāzveida stāvoklī ieņem vienādu tilpumu*.

Viegli aprēķināms, cik lielu tilpumu ieņem viens mols gāzes normālos apstākļos, t. i., normālā atmosfēras spiedienā (101,325 kPa) un 0°C temperatūrā. Piemēram, eksperimentāli noteikts, ka normālos apstākļos 1 l skābekļa masa vienāda ar 1,43 g. Tātad tilpums, kuru šajos pašos apstākļos ieņem viens mols skābekļa (masa 32 g), ir vienāds ar $32:1,43=22,4$ l. To pašu skaitli iegūst, aprēķinot tilpumu vienam mola ūdeņraža, oglekļa (IV) oksīda utt.

Viens mols jebkuras gāzes normālos apstākļos ieņem tilpumu, kas vienāds ar 22,4 l. Šo tilpumu sauc par gāzes moltilpumu normālos apstākļos.*

10. Molekulmasas noteikšana vielām gāzveida stāvoklī. Lai noteiktu vielas relatīvo molekulmasu (vienībā a.m.v.), parasti aprēķina ar to skaitliski vienādo vielas molmasu (vienībā g/mol). Ja viela atrodas gāzveida stāvoklī, tad tās molmasu var noteikt, izmantojot Avogadro likumu.

Saskaņā ar Avogadro likumu vienādos gāzu tilpumos vienādā temperatūrā un vienādā spiedienā ir vienāds skaits molekulu. No tā izriet, ka divu vienāda tilpuma gāzu masas attiecas viena pret otru tāpat kā to molekulmasas vai ar tām skaitliski vienādās šo gāzu molmasas:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Šeit m_1 un m_2 — pirmās un otrās gāzes masas, bet M_1 un M_2 — pirmās un otrās gāzes molmasas.

Vienas gāzes masas attiecību pret otras tāda paša tilpuma gāzes masu, kura ņemta tādā pašā temperatūrā un spiedienā, sauc par pirmās gāzes relatīvo blīvumu attiecībā pret otro gāzi.

Piemēram, 1 l oglekļa(IV) oksīda masa ir 1,98 g, bet 1 l ūdeņraža masa tajos pašos apstākļos — 0,09 g, tādējādi oglekļa(IV) oksīda blīvums attiecībā pret ūdeņradi izsakāms šādi: $1,98 : 0,09 = 22$.

Apzīmēsim gāzes relatīvo blīvumu $\frac{m_1}{m_2}$ ar burtu D . Tad iegūst sakarību

$$D = \frac{M_1}{M_2}$$

no kurienes

$$M_1 = DM_2$$

Gāzes molmasa vienāda ar tās blīvuma attiecībā pret otru gāzi un otrās gāzes molmasas reizinājumu.

Bieži dažādu gāzu blīvumus aprēķina attiecībā pret ūdeņradi, kas ir pati vieglākā no visām gāzēm. Tā kā ūdeņraža molmasa

* Ideālās gāzes moltilpums normālos apstākļos vienāds ar $(22,4138 \pm 0,0070)$ l/mol. Reālo gāzu moltilpumi ir dažādi un nedaudz atšķiras no lieluma 22,4138 l/mol. Vairumā gadījumu šī atšķirība izpaužas tikai ceturtajā zīmīgajā ciparā un turpmākajos zīmīgajos ciparos. Tāpēc reālajām gāzēm jālieto vai nu moltilpuma vērtība 22,4 l/mol, vai pētāmās gāzes moltilpuma vērtība (ja nepieciešama lielāka precizitāte).

ir 2,0158 g/mol, tad šajā gadījumā molmasu aprēķināšanas formula iegūst šādu veidu;

$$M_1 = 2,0158D$$

vai, ja ūdeņraža molmasu noapaļo līdz 2,

$$M_1 = 2D$$

Pēc šī vienādojuma aprēķinot, piemēram, oglekļa(IV) oksīda molmasu, kura blīvums attiecībā pret ūdeņradi, kā aprēķināts iepriekš, ir vienāds ar 22, iegūst

$$M_1 = 2 \cdot 22 = 44$$

Bieži gāzes molmasu aprēķina arī pēc tās blīvuma attiecībā pret gaisu. Lai gan gaiss ir vairāku gāzu maisījums, tomēr var runāt par *gaisa vidējo molmasu*, kas noteikta pēc gaisa blīvuma attiecībā pret ūdeņradi. Tādā veidā noteiktā gaisa molmasa ir vienāda ar 29 g/mol. Apzīmējot pētāmās gāzes blīvumu attiecībā pret gaisu ar D_g , iegūst šādu vienādojumu molmasu aprēķināšanai:

$$M_1 = 29D_g$$

Vielas molmasu (tātad arī tās relatīvo molekulmasu) var aprēķināt arī pēc citas metodes, izmantojot jēdzienu par vielas moltilpumu, tai atrodoties gāzveida stāvoklī. Šajā nolūkā vispirms nosaka tilpumu, kādu normālos apstākļos ieņem noteikta masa dotās vielas gāzveida stāvoklī, bet pēc tam aprēķina, cik liela masa ir šīs vielas 22,4 l tajos pašos apstākļos. Iegūtā vērtība tad izsaka vielas molmasu (vienībā g/mol),

Piemērs. 0,7924 g hlora 0°C temperatūrā un 101,325 kPa spiedienā ieņem tilpumu, kas vienāds ar 250 ml. Aprēķināt hlora relatīvo molekulmasu.

Aprēķina masu hloram, kas ieņem 22,4 l (22 400 ml) lielu tilpumu:

$$m = \frac{22\,400 \cdot 0,7924}{250} \approx 71 \text{ g}$$

Tātad hlora molmasa ir 71 g/mol, bet relatīvā molekulmasa — 71 a.m.v.

Gāzu tilpumus parasti mēra apstākļos, kas atšķiras no normālajiem apstākļiem. Lai gāzes tilpumu reducētu uz normālajiem apstākļiem, var izmantot vienādojumu, kas apvieno Boila—Mariota un Gē-Lisaka gāzu likumus:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

kur V — gāzes tilpums spiedienā P un temperatūrā T ; V_0 — gāzes tilpums normālā spiedienā P_0 (101,325 kPa) un temperatūrā T_0 (273 K)*.

* Precīzāk, 273,15 K.

Gāzu molmasas var arī aprēķināt, izmantojot ideālo gāzu stāvokļa vienādojumu — Klapeirona—Mendeļejeva vienādojumu

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

kur P — gāzes spiediens (Pa); V — tās tilpums (m^3); m — gāzes masa (g); M — gāzes molmasa (g/mol); T — gāzes absolūtā temperatūra (K); R — universālā gāzu konstante, kas vienāda ar $8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Ja gāzes tilpumu izsaka litros, tad Klapeirona—Mendeļejeva vienādojums pārveidojas šādi:

$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT$$

Ar aplūkotajām metodēm var aprēķināt ne tikai gāzu molekulu masu, bet arī visu tādu vielu molekulu masu, kuras karsējot bez sadalīšanās pāriet gāzveida stāvoklī. Šajā nolūkā pārbaudāmās vielas iesvaru pārvērš tvaikā un izmēra iegūtā tvaika tilpumu, temperatūru un spiedienu. Tālāk rīkojas tāpat, kā aprēķinot gāzu molekulu masu.

Pēc šīm metodēm aprēķinātās molekulu masas nav pilnīgi precīzas, tāpēc ka aplūkotie gāzu likumi un Klapeirona—Mendeļejeva vienādojums ir īsti pareizi tikai tad, ja spiediens ļoti mazs (sk. 11. §). Precīzākiem molekulu masas aprēķiniem izmanto vielas analīzes datus (sk. 14. §).

11. Gāzes parciālais spiediens. Nosakot gāzu molekulu masu, ļoti bieži jāizmēra tilpums gāzei, kura uzkrāta virs ūdens un tāpēc piesātināta ar ūdens tvaiku. Šādā gadījumā, nosakot gāzes spiedienu, jālieto korekcija, kas ievēro ūdens tvaika parciālo spiedienu.

Parastajos apstākļos dažādas gāzes sajaucas savā starpā jebkurās attiecībās. Pie tam katru maisījuma sastāvā ietilpstošo gāzi raksturo savs parciālais spiediens. Tas ir spiediens, kādu radītu maisījumā esošais dotās gāzes daudzums, ja šī gāze tajā pašā temperatūrā aizpildītu visu gāzu maisījuma ieņemto tilpumu.

Dž. Daltona atklātais parciālo spiedienu likums ir šāds.

Ķīmiski savā starpā nereaģējošu gāzu maisījuma kopspiediens ir vienāds ar maisījuma sastāvā ietilpstošo gāzu parciālo spiedienu summu.

Pieņemsim, ka 20°C temperatūrā un $104,1 \text{ kPa}$ spiedienā virs ūdens savākti 570 ml gāzes. Šis spiediens summējas no diviem lielumiem — no pašas gāzes parciālā spiediena un piesātinātā ūdens tvaika spiediena, kas katrā temperatūrā ir pilnīgi noteikts lielums, piemēram, 20°C temperatūrā tas vienāds ar $2,33 \text{ kPa}$ (sk. 71. §). Tātad gāzes parciālais spiediens šajā gadījumā ir $104,1 - 2,33 = 101,77 \text{ kPa}$. Reducējot izmērīto gāzes tilpumu uz normāliem apstākļiem, vienādojumā jāievieto nevis gāzu maisījuma

kopspiediens (104,1 kPa), bet gan gāzes parciālais spiediens (101,77 kPa):

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{101,77 \cdot 570 \cdot 273}{101,325 \cdot (273 + 20)} = 533 \text{ ml}$$

Ja neņemtu vērā ūdens tvaika spiediena korekciju, tad iepriekš aprēķinātā tilpuma vietā iegūtu šādu tilpumu:

$$V_0 = \frac{104,1 \cdot 570 \cdot 273}{101,325 \cdot (273 + 20)} = 546 \text{ ml}$$

Kļūda ir 13 ml, t. i., aptuveni 2,5%, bet tāda pieļaujama tikai aptuvenos aprēķinos.

Visi aplūkotie gāzu likumi — Daltona likums, Gē-Lisaka vienkāršo tilpumu attiecību likums un Avogadro likums — ir aptuveni likumi. Tie ir īsti pareizi tikai ļoti mazā spiedienā, kad vidējais attālums starp molekulām ir stipri lielāks par pašu molekulu izmēriem un praktiski nenotiek mijiedarbība starp molekulām. Parastajos apstākļos, kad ir neliels spiediens, šie likumi ir tikai aptuveni pareizi, bet augstā spiedienā novērojamas lielas novirzes.

12. Ekvivalents. Ekvivalentu likums. No sastāva pastāvības likuma izriet, ka elementi cits ar citu savienojas stingri noteiktās kvantitatīvās attiecībās. Tāpēc ķīmijā tika ieviesti jēdzieni «ekvivalents» un «ekvivalentmasa» («ekvivalents» nozīmē «līdzvērtīgs»).

Tagad par *elementa ekvivalentu sauc tādu tā daudzumu, kas savienojas ar 1 molu ūdeņraža atomu vai aizvieto šo pašu ūdeņraža atomu daudzumu ķīmiskajās reakcijās.* Piemēram, savienojumos HCl, H₂S, NH₃ un CH₄ hlora, sēra, slāpekļa un oglekļa ekvivalenti ir attiecīgi 1 mols, 1/2 mola, 1/3 mola un 1/4 mola.

Elementa viena ekvivalenta masu sauc par tā *ekvivalentmasu*. Tā, piemēram, iepriekš minētajos piemēros hlora, sēra, slāpekļa un oglekļa ekvivalentmasas ir attiecīgi 35,45 g/mol, $\frac{32}{2} = 16$ g/mol, $\frac{14}{3} = 4,67$ g/mol un $\frac{12}{4} = 3$ g/mol.

Elementu ekvivalentus un ekvivalentmasas parasti aprēķina vai nu pēc savienojumu analīžu datiem, vai pamatojoties uz rezultātiem, kas iegūti, vienu elementu aizvietojo ar citu. Elementa ekvivalenta (vai ekvivalentmasas) noteikšanai nemaz nav nepieciešams izmantot tā savienojumus ar ūdeņradi. Ikvienu elementa ekvivalentu (vai ekvivalentmasu) var aprēķināt pēc tā sastāva, kāds ir šī elementa savienojumam ar jebkuru citu elementu, kura ekvivalents (vai ekvivalentmasa) ir zināms.

Piemērs. Savienojoties 1,50 g nātrija ar hloru, kas ņemts pārākumā, radās 3,81 g nātrija hlorīda. Aprēķināt nātrija ekvivalentmasu E_{Na} un ekvivalentu, ja zināms, ka hlora ekvivalentmasa ir 35,45 g/mol.

No uzdevuma datiem var secināt, ka nātrija hlorīdā uz 1,50 g nātrija ir 3,81 - 1,50 = 2,31 g hlora. Tātad

E_{Na} g/mol nātrija ir ekvivalenti 35,45 g/mol hlora
 1,50 g " " " 2,31 g "
 Tādējādi

$$E_{\text{Na}} = \frac{1,50 \cdot 35,45}{2,31} = 23,0 \text{ g/mol}$$

Nātrija atomu molmasa (skaitliski vienāda ar nātrija relatīvo atommasu) ir 23,0 g/mol. Tātad nātrija atomu molmasa un ekvivalentmasa ir vienādas, tāpēc nātrija ekvivalents ir vienāds ar 1 molu.

Daudzi elementi cits ar citu veido vairākus savienojumus. No tā var secināt, ka elementa ekvivalentam un ekvivalentmasai var būt vairākas skaitliskās vērtības atkarībā no tā, pēc kāda savienojuma sastāva ekvivalents vai ekvivalentmasa aprēķināta. Taču visos šādos gadījumos viena un tā paša elementa dažādie ekvivalenti (vai ekvivalentmasas) attiecas savā starpā kā nelieli veseli skaitļi. Piemēram, oglekļa ekvivalentmasas, kas aprēķinātas pēc oglekļa(IV) oksīda un oglekļa(II) oksīda sastāva, ir attiecīgi 3 g/mol un 6 g/mol; šo lielumu attiecība ir 1 : 2.

Reizē ar jēdzienu ekvivalentmasa dažreiz ērti lietot arī jēdzienu ekvivalenttilpums, t. i., tilpums, kuru dotajos apstākļos ieņem 1 ekvivalents aplūkojamās vielas. Piemēram, normālos apstākļos ūdeņraža ekvivalenttilpums ir 11,2 l/mol, bet skābekļa ekvivalenttilpums — 5,6 l/mol.

Ekvivalentu un ekvivalentmasu jēdzieni attiecas arī uz saliktām vielām. *Par saliktas vielas ekvivalentu sauc tādu tās daudzumu, kas bez atlikuma reaģē ar vienu ekvivalentu ūdeņraža vai vispār ar vienu ekvivalentu jebkuras citas vielas.**

Izmantojot ķīmijā ekvivalenta jēdzienu, radās iespēja formulēt tā saukto ekvivalentu likumu.

Vielas reaģē cita ar citu tādos daudzumos, kas proporcionāli to ekvivalentiem.

Dažreiz, risinot uzdevumus, ērtāk izmantot citu ekvivalentu likuma formulējumu.

Savstarpēji reaģējošo vielu masas (vai tilpumi) ir proporcionālas to ekvivalentmasām (vai ekvivalenttilpumiem).

Ķīmijas nodaļu, kas apskata vielu kvantitatīvo sastāvu un kvantitatīvās attiecības (masas vai tilpuma attiecības) starp reaģējošām vielām, sauc par stehiometriju. Atbilstoši tam aprēķinus, kurus izmanto, lai noteiktu, kādas ir kvantitatīvās attiecības starp elementiem savienojumos vai starp vielām ķīmiskajās reakcijās (sk. 16. §), sauc par stehiometriskajiem aprēķiniem. Šie aprēķini pamatojas uz masas nezūdamības, sastāva pastāvības un vienkāršo attiecību likumiem, kā arī uz gāzu liku-

* Saliktu vielu — skābju, bāzu un sāļu ekvivalentu un ekvivalentmasu aprēķināšana apskatīta 16. §.

miem — tilpumu attiecību likumu (Gē-Lisaka likumu) un Avogadro likumu. Minētos likumus pieņemts uzskatīt par stehiometrijas pamatlikumiem.

13. Atommasas noteikšana. Vērtība. Izmantojot Avogadro likumu, iespējams noteikt vienkāršu gāzu molekulu sastāvā ietilpstošo atomu skaitu. Pētot tilpumu attiecības reakcijās, kurās piedalās ūdeņradis, skābeklis, slāpeklis un hlors, konstatēja, ka šo gāzu molekulās ir divi atomi. Tātad, nosakot jebkuras šīs gāzes relatīvo molekulmasu un izdalot to ar divi, iespējams uzreiz noteikt atbilstošā elementa relatīvo atommasu. Piemēram, konstatēja, ka hlora molekulmasa ir 70,90; tādējādi hlora atommasa vienāda ar $70,90 : 2 = 35,45$.

Citu atommasas noteikšanas metodi, kuru izmanto plašāk, 1858. gadā ieteica itāliešu zinātnieks S. Kanicāro. Strādājot pēc šīs metodes, vispirms nosaka molekulmasu pēc iespējas vairākiem pētāmā elementa gāzveida vai viegli gaistošiem savienojumiem. Pēc tam, pamatojoties uz šo savienojumu analīzes datiem, aprēķina, cik atommasas vienību šī elementa ir katra ņemtā savienojuma molekulā. Vismazāko no iegūtajiem skaitļiem pieņem par meklēto atommasu.

Paskaidrosim šo metodi ar šādu piemēru. 1. tabulā sakopotas vairāku oglekļa savienojumu molekulmasas un oglekļa procentuālais saturs katrā savienojumā. Tabulas pēdējā ailē norādīta oglekļa masa katra savienojuma molekulā, kura aprēķināta, pamatojoties uz katra savienojuma molekulmasu un oglekļa procentuālo saturu šajā savienojumā.

1. tabula

Oglekļa savienojumu molekulmasas un oglekļa procentuālais saturs šajos savienojumos

Savienojums	Molekulmasa (a.m.v.)	Oglekļa saturs (masas %)	Oglekļa masa vienā molekulā (a.m.v.)
Oglekļa(IV) oksīds	44	27,27	12
Oglekļa(II) oksīds	28	42,86	12
Acetilēns	26	92,31	24
Benzols	78	92,31	72
Dietilēteris	74	64,86	48
Acetons	58	62,07	36

Kā redzams no 1. tabulas datiem, aplūkoto savienojumu molekulās vismazākā oglekļa masa ir 12 a.m.v. No tā var secināt, ka oglekļa atommasa nevar būt lielāka par 12 a.m.v. (piemēram, nevar būt 24 vai 36 a.m.v.). Pretējā gadījumā būtu jāpieņem, ka oglekļa(IV) oksīda un oglekļa(II) oksīda molekulas sastāvā ietilpst oglekļa atoma daļa. Nav arī pamata uzskatīt, ka oglekļa

atommasa ir mazāka par 12 a.m.v., jo nav zināmas molekulas, kuras saturētu mazāk nekā 12 a.m.v. oglekļa. Tieši šāda oglekļa masa ķīmiskajās reakcijās pāriet nedaloties no vienas molekulas uz otru. Pārējās vienā molekulā ietilpstošā oglekļa masas ir skaitļa 12 daudzkārtni; tātad 12 a.m.v. arī ir oglekļa atommasa.

Ar Kānicāro metodi iespējams noteikt tikai tādu elementu atommasu, kuri veido gāzveida savienojumus vai savienojumus, kas viegli pāriet gāzveida stāvoklī. Lielākā daļa metālu neveido šādus savienojumus. Tāpēc metālu atommasu noteikšanai savā laikā tika izmantota cita metode, kas pamatojās uz sakarību starp elementa atommasu un atbilstošās vienkāršās vielas īpatnējo siltumkapacitāti cietā stāvoklī.

1819. gadā franču zinātnieki P. Dulonga un A. Pti, nosakot dažādu metālu īpatnējo siltumkapacitāti, konstatēja, ka vienkāršās vielas (cietā stāvoklī) īpatnējās siltumkapacitātes reizinājums ar atbilstošā elementa atomu molmasu lielākajai daļai elementu ir aptuveni vienāds. Šī lieluma vidējā vērtība ir $26 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Tā kā šis reizinājums izsaka siltuma daudzumu, kas nepieciešams, lai sasildītu 1 molu elementa atomu par 1 grādu, tad to sauc par atomāro siltumkapacitāti. Iegūtā likumsakarība tika nosaukta par Dulonga—Pti likumu.

Atomārā siltumkapacitāte lielākajai daļai vienkāršo vielu cietā stāvoklī ir intervālā $22 \dots 29 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, t. i., vidēji aptuveni $26 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

No Dulonga—Pti likuma izriet, ka, izdalot 26 ar vienkāršās vielas īpatnējo siltumkapacitāti, kas eksperimentāli viegli nosakāma, var atrast atbilstošā elementa atomu aptuvenu molmasu, tātad arī aptuvenu elementa atommasu.

Apskatītās atommasas noteikšanas metodes nedod pilnīgi precīzus rezultātus. Nosakot molekulmasu pēc tvaika blīvuma, precizitāte reti kad pārsniedz 1%, bet, izmantojot Dulonga—Pti likumu, iespējams noteikt tikai aptuvenu atommasas vērtību. Tomēr aptuvenās atommasas vērtības, kas iegūtas ar šīm metodēm, var viegli precizēt. Šajā nolūkā aptuveni noteiktā elementa atomu molmasas vērtība jāsalīdzina ar tā ekvivalentmasu. Tāda salīdzināšana ir lietderīga, jo starp elementa atomu molmasu un tā ekvivalentmasu pastāv sakarība, kurā ietilpst arī elementa vērtība. Aplūkosim vērtības jēdzienu nedaudz sīkāk.

Vērtība. Jēdzienu par vērtību ķīmijā ieviesa XIX gs. vidū. Sakarību starp elementa vērtību un tā vietu periodiskajā sistēmā noteica D. Mendelejevs. Viņš arī ieviesa jēdzienu par mainīgu vērtību. Attīstoties atomu un molekulu uzbūves teorijai, vērtības jēdziens ieguva fizikālu pamatojumu.

Vērtība ir sarežģīts jēdziens. Tāpēc eksistē vairākas vērtības definīcijas, kas izsaka šo jēdzienu dažādos aspektos. Par vispārīgāko var uzskatīt šādu definīciju: *elementa vērtība ir tā atomu spēja savienoties ar noteiktu skaitu cita elementa atomu.*

Sākotnēji par vērtības vienību tika pieņemta ūdeņraža atoma vērtība. Cita elementa vērtību šajā gadījumā var izteikt ar ūdeņraža atomu skaitu, kurus viens šī elementa atoms pievieno vai arī aizvieto kādā savienojumā. Sādi definētu vērtību sauc par elementa vērtību ūdeņraža savienojumos jeb vērtību pēc ūdeņraža. Tā, piemēram; savienojumos HCl, H₂O, NH₃ un CH₄ hlora vērtība pēc ūdeņraža ir viens, skābekļa vērtība — divi, slāpekļa vērtība — trīs, bet oglekļa vērtība — četri.

Skābekļa vērtība vienmēr ir divi. Tāpēc, ja zināms kāda elementa skābekļa savienojuma sastāvs vai formula, tā vērtību iespējams izteikt kā divkārtotu skābekļa atomu skaitu, kurus var pievienot viens atoms šī elementa. Sādi definētu vērtību sauc par elementa vērtību skābekļa savienojumos jeb vērtību pēc skābekļa. Tā, piemēram, savienojumos N₂O, CO, SiO₂ un SO₃ slāpekļa vērtība pēc skābekļa ir viens, oglekļa vērtība — divi, silīcija vērtība — četri, bet sēra vērtība — seši.

Lielākajai daļai elementu ūdeņraža savienojumos un skābekļa savienojumos ir atšķirīgas vērtības. Piemēram, sēra vērtība pēc ūdeņraža ir divi (H₂S), bet pēc skābekļa — seši (SO₃). Turklāt lielākajai daļai elementu dažādos savienojumos ir atšķirīga vērtība. Piemēram, ogleklis ar skābekli veido divus oksīdus — oglekļa(II) oksīdu CO un oglekļa(IV) oksīdu CO₂. Oglekļa(II) oksīdā oglekļa vērtība ir divi, bet oglekļa(IV) oksīdā — četri. No aplūkotajiem piemēriem var secināt, ka elementa vērtību daudzos gadījumos nevar raksturot ar vienu noteiktu skaitli.

Elementa atomu spēju savienoties savā starpā vai ar citu elementu atomiem var izteikt arī citādi, piemēram, ar ķīmisko saišu skaitu, kuras veido dotā elementa atoms (kovalence, sk. 39. §), vai ar atomu skaitu, kuri tieši aptver dotā elementa atomu (koordinācijas skaitlis, sk. 50. § un 203. §). Ar šiem un tiem radniecīgajiem jēdzieniem iepazīsimies pēc atoma uzbūves teorijas apgūšanas.

Starp elementa vērtību dotajā savienojumā, tā atomu molmasu un tā ekvivalentmasu pastāv vienkārša sakarība, kas tieši izriet no atomu teorijas un jēdziena «ekvivalentmasa» definīcijas. Piemēram, pieņemsim, ka elementa vērtība pēc ūdeņraža ir viens. Tas nozīmē, ka viens mols dotā elementa atomu var pievienot vai aizvietot kādā savienojumā vienu molu ūdeņraža atomu, t. i., vienu ūdeņraža ekvivalentu. Tātad šī elementa ekvivalentmasa ir vienāda ar tā atomu molmasu. Ja turpretī elementa vērtība ir divi, tad tā atomu molmasa un tā ekvivalentmasa vairs nav vienādas — ekvivalentmasa ir divas reizes mazāka par molmasu. Piemēram, skābekļa ekvivalentmasa (8 g/mol) ir vienāda ar pusi tā atomu molmasas (16 g/mol), jo viens mols skābekļa atomu savienojas ar diviem moliem ūdeņraža atomu, t. i., ar diviem ūdeņraža ekvivalentiem, tātad 1,0079 g ūdeņraža atbilst 16 : 2 = 8 g skābekļa. Alumīnijam, kura vērtība ir trīs, ekvivalentmasa ir trīs reizes mazāka par tā atomu molmasu utt.

Tādējādi *elementa ekvivalentmasa ir vienāda ar tā atomu molmasu, kas dalīta ar šī elementa vērtību dotajā savienojumā*. Šo sakarību var pierakstīt šādi:

$$\text{Ekvivalentmasa} = \frac{\text{Atomu molmasa}}{\text{Vērtība}}$$

vai

$$\text{Vērtība} = \frac{\text{Atomu molmasa}}{\text{Ekvivalentmasa}}$$

Vērtību, kuru nosaka pēc otrās sakarības, sauc par elementa *stehiometrisko vērtību*. Izmantojot šo sakarību, nav grūti noteikt precīzu elementa atommasas vērtību, ja zināma tās aptuvenā vērtība un precīza ekvivalentmasas vērtība. Šajā nolūkā vispirms aprēķina elementa stehiometrisko vērtību, dalot elementa atomu molmasas aptuveno vērtību ar tā ekvivalentmasu. Tā kā stehiometrisko vērtību vienmēr izsaka ar veselu skaitli, tad iegūto daļskaitli noapaļo līdz tuvākajam veselajam skaitlim. Pēc tam, reizinot ekvivalentmasu ar vērtību, iegūst precīzu elementa atomu molmasas vērtību, kas skaitliski vienāda ar elementa atommasu.

Piemērs. Indija ekvivalentmasa vienāda ar 38,273 g/mol; šī metāla īpatnējā siltumkapacitāte ir 0,222 J/(g·K). Aprēķināt indija atommasu.

Vispirms, pamatojoties uz Dilonga—Ptī likumu, aprēķina indija atomu aptuvenu molmasu:

$$26:0,222 = 117 \text{ g/mol}$$

Pēc tam, dalot šo aptuveno vērtību ar indija ekvivalentmasu, aprēķina indija vērtību:

$$117:38,273 \approx 3$$

Reizinot ekvivalentmasu ar vērtību, iegūst indija atomu precīzu molmasu:

$$38,273 \cdot 3 = 114,82 \text{ g/mol}$$

Tātad indija atommasa ir vienāda ar 114,82 a.m.v.

14. Ķīmiskā simbolika. Ķīmisko elementu tagadējos simbolus zinātnē ieviesa J. Bercēliuss 1813. gadā. Pēc viņa priekšlikuma, elementus apzīmē ar to latīņu nosaukumu pirmajiem burtiem. Piemēram, skābekli (*oxygenium*) apzīmē ar burtu O, sēru (*sulfur*) — ar burtu S, bet ūdeņradi (*hydrogenium*) — ar burtu H. Tajos gadījumos, kad vairāku elementu nosaukumi sākas ar vienu un to pašu burtu, pirmajam burtam pievieno vēl vienu burtu no turpmākajiem nosaukuma burtiem. Tā, piemēram, oglekļa (*carboneum*) simbols ir C, kalcija (*calcium*) simbols — Ca, vara (*cuprum*) simbols — Cu utt.

Ķīmiskie simboli nav tikai saīsināti elementu nosaukumi, bet tie izsaka arī noteiktu elementa daudzumu (vai masu), t. i., katrs simbols apzīmē vienu elementa atomu, vienu molu tā atomu, kā arī elementa masu, kas skaitliski vienāda ar šī elementa molmasu

(vai proporcionāla šī elementa molmasai). Piemēram, simbols C apzīmē vienu oglekļa atomu, vienu molu oglekļa atomu, kā arī 12 masas vienības (parasti 12 g) oglekļa.

Arī vielu formulas ne vien parāda vielas sastāvu, bet arī izsaka tās daudzumu, kā arī masu. Katra formula apzīmē vienu molekulu vielas, vienu molu vielas, kā arī vielas masu, kas skaitliski vienāda ar tās molmasu (vai proporcionāla tās molmasai). Piemēram, formula H_2O apzīmē vienu molekulu ūdens, vienu molu ūdens, kā arī 18 masas vienības (parasti 18 g) ūdens.

Vienkāršās vielas arī apzīmē ar formulām, kas rāda, no cik atomiem sastāv vienkāršās vielas molekula; piemēram, ūdeņraža formula ir H_2 . Ja vienkāršās vielas molekulas atomārais sastāvs precīzi nav zināms vai viela sastāv no molekulām, kurās ir dažāds skaits atomu, kā arī tad, ja vielai ir nevis molekulāra uzbūve, bet gan atomāra uzbūve vai metāliska uzbūve, vienkāršo vielu apzīmē ar elementa simbolu. Piemēram, vienkāršo vielu fosforu apzīmē ar simbolu P, jo atkarībā no apstākļiem fosfors var sastāvēt no molekulām, kurās ir dažāds skaits atomu, kā arī tam var būt polimērveida uzbūve.

Vielas formulu nosaka, pamatojoties uz tās analīzes rezultātiem. Piemēram, saskaņā ar analīzes datiem glikoze satur 40,00% (pēc masas) oglekļa, 6,72% (pēc masas) ūdeņraža un 53,28% (pēc masas) skābekļa. Tātad oglekļa, ūdeņraža un skābekļa masas attiecības cita pret citu kā 40,00 : 6,72 : 53,28. Apzīmējam mēklējamo glikozes formulu ar $C_xH_yO_z$, kur x , y un z — attiecīgi oglekļa, ūdeņraža un skābekļa atomu skaits molekulā. Šo elementu atommasas attiecīgi vienādas ar 12,01; 1,01 un 16,00 a.m.v. Tāpēc glikozes molekulas sastāvā ietilpst $12,01x$ a.m.v. oglekļa, $1,01y$ a.m.v. ūdeņraža un $16,00z$ a.m.v. skābekļa. So masu attiecība ir $12,01x : 1,01y : 16,00z$. Taču šo attiecību jau esam aprēķinājuši, izmantojot glikozes analīzes datus. Tātad

$$12,01x : 1,01y : 16,00z = 40,00 : 6,72 : 53,28$$

Saskaņā ar proporcijas īpašībām

$$x : y : z = \frac{40,00}{12,01} : \frac{6,72}{1,01} : \frac{53,28}{16,00}$$

vai

$$x : y : z = 3,33 : 6,65 : 3,33 = 1 : 2 : 1.$$

Tātad glikozes molekulā uz vienu atomu oglekļa ir divi atomi ūdeņraža un viens atoms skābekļa. Šo nosacījumu apmierina formulas CH_2O ; $C_2H_4O_2$; $C_3H_6O_3$ utt. Pirmo no šīm formulām — CH_2O — sauc par vienkāršāko jeb empīrisko formulu; tai atbilstošā molekulas masa ir 30,02 a.m.v. Lai uzzinātu īsto formulu jeb molekuluformulu, jāzina dotās vielas molekulas masa. Ja glikozi karsē, tā sadalās, nepārejot gāzveida stāvoklī. Taču tās molekulas masu var noteikt, izmantojot VII nodaļā aprakstītās

metodes. Glikozes molekulmasa ir 180 a.m.v. Salīdzinot šo molekulmasu ar vienkāršākajai formulai atbilstošo molekulmasu, redzams, ka glikozes formula ir $C_6H_{12}O_6$.

Pēc iepazīšanās ar ķīmisko formulu sastādīšanu labi saprotams, kā nosaka precīzas molekulmasas. Kā jau minēts, esošās molekulmasu noteikšanas metodes vairumā gadījumu nedod pilnīgi precīzus rezultātus. Taču, zinot kaut vai aptuvenu molekulmasu un vielas procentuālo sastāvu, iespējams noteikt tās formulu, kas parāda molekulas atomāro sastāvu. Tā kā molekulas masa ir vienāda ar to veidojošo atomu masu summu, tad, saskaitot molekulas sastāvā ietilpstošo atomu masas, nosaka molekulas masu atommasas vienībās, t. i., vielas molekulmasu. Noteiktās molekulmasas precizitāte atkarīga no analīzes rezultātu precizitātes.

15. Svarīgākās neorganisko savienojumu klases. Visas vielas iedala vienkāršās vielās un saliktās vielās. Vienkāršās vielas sastāv no viena elementa, bet saliktu vielu sastāvā ietilpst divi vai vairāki elementi. Vienkāršās vielas savukārt iedalās metālos un nemetālos jeb metaloīdos*. Sis iedalījums pamatojas uz vienkāršo vielu atšķirīgajām fizikālajām īpašībām.

Metāliem piemīt raksturīgs metālisks spīdums, kaļamība un stiepjamība, tos var izvelmēt loksnes un izstiept stieplē, kā arī tiem piemīt laba siltumvadītspēja un elektrovadītspēja. Istabas temperatūrā visi metāli (izņēmums — dzīvsudrabs) ir cietā stāvoklī.

Nemetāliem nav metāliem raksturīgā spīduma, tie ir trausli, ļoti slikti vada siltumu un elektrību. Daži nemetāli parastajos apstākļos ir gāzveida stāvoklī.

Saliktās vielas iedala organiskajās vielās un neorganiskajās vielās. Par organiskajām vielām pieņemts saukt oglekļa** savienojumus; visas pārējās vielas sauc par neorganiskajām vielām (dažreiz — par minerālvielām).

No neorganiskajām vielām praksē visbiežāk jāsaprot oksīdi, bāzēm, skābēm un sāļiem. Šīs svarīgākās neorganisko savienojumu klases sīki apskatītas vidusskolas ķīmijas kursā, tāpēc šeit atgādināsim tikai pašu svarīgāko par šīm vielām un to īpašībām.

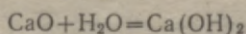
Oksīdi ir elementu savienojumi ar skābekli. Pēc ķīmiskajām īpašībām tie iedalās sāļus radošajos oksīdos un sāļus neradošajos jeb indiferentajos oksīdos. Sāļus radošie oksīdi savukārt iedalās bāziskajos oksīdos, skābajos oksīdos un amfotērajos oksīdos. Bāziskajiem oksīdiem atbilst bāzes, bet skābajiem oksīdiem — skābes. Amfotērajiem oksīdiem atbilst hidrāti, kuriem piemīt gan skābju,

* Nosaukumu «metaloīdi» ķīmijā ieviesa J. Bercēliuss (1808), lai apzīmētu nemetāliska rakstura vienkāršās vielas. Sis nosaukums ir nepareizs, jo «metaloīds» nozīmē «metāliem līdzīgs».

** Vienkāršākos oglekļa savienojumus (CO , CO_2 , H_2CO_3 un karbonātus, HCN un cianīdus, karbīdus un dažus citus) parasti apskata neorganiskās ķīmijas kursā.

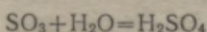
gan bāzu īpašības. Amfoteritātes parādība apskatīta 87. paragrāfā. Indiferentie oksīdi neveido ne skābes, ne arī bāzes.

Bāzisko oksīdu piemēri ir kalcija oksīds CaO un magnija oksīds MgO . Kalcija oksīds reaģē ar ūdeni, veidojot kalcija hidroksīdu Ca(OH)_2 :



Magnija oksīds maz šķīst ūdenī, tāpēc tam atbilstošo bāzi — magnija hidroksīdu Mg(OH)_2 no magnija oksīda var iegūt tikai netieši.

Skābo oksīdu piemēri ir sēra(VI) oksīds SO_3 un silīcija(IV) oksīds SiO_2 . Sēra(VI) oksīds reaģē ar ūdeni, veidojot sērskābi H_2SO_4 :



Silīcija(IV) oksīds ar ūdeni nereaģē, bet tam atbilst silīcijskābe H_2SiO_3 , kuru var iegūt no SiO_2 netieši.

Skābos oksīdus var iegūt no skābēm, atņemot tām ūdeni. Tāpēc šos oksīdus sauc arī par skābju anhidrīdiem jeb vienkārši par anhidrīdiem.

Pie indiferentajiem oksīdiem pieder, piemēram, slāpekļa(II) oksīds NO . Nav tādas skābes vai tādas bāzes, kuri atbilstu šim oksīdam.

Saskaņā ar starptautisko nomenklatūru visus savienojumus, kurus elementi veido ar skābekli (izņēmums — peroksīdi, sk. turpmāk), sauc par oksīdiem. Elementiem ar mainīgu vērtību aiz elementa nosaukuma iekavās ar romiešu cipariem norāda elementa vērtību šajā oksīdā. Tā, piemēram, CaO sauc par kalcija oksīdu, bet Cu_2O un CuO — attiecīgi par vara(I) oksīdu un vara(II) oksīdu. Oksīdus, kuru sastāvu izsaka vispārīgā formula EO_2 un EO_3 , sauc arī attiecīgi par dioksīdiem un trioksīdiem.

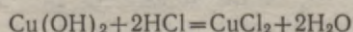
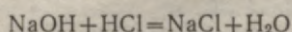
Eksistē vielas — elementu savienojumi ar skābekli, kuras tikai formāli pieskaitāmas pie oksīdu klases. Pie tādām vielām pieder galvenokārt metālu peroksīdi, piemēram, bārija peroksīds BaO_2 . Pēc savas būtības šīs vielas ir ļoti vājas skābes — ūdeņraža peroksīda (sk. 117. §) sāļi. Pie sālsveida savienojumiem pieder arī tādas vielas kā Pb_2O_3 un Pb_3O_4 (sk. 499. lpp.).

Bāzes sastāv no metāla atoma un vienvērtīgām hidroksogrūpām* OH , kuru skaits vienāds ar metāla vērtību. Bāzu piemēri ir nātrija hidroksīds NaOH un vara(II) hidroksīds Cu(OH)_2 .

Svarīgākā bāzu ķīmiskā īpašība ir spēja veidot ar skābēm sāļus. Piemēram, iepriekš minētajām bāzēm reaģējot ar sālsskābi,

* Jēdziens par vērtību attiecināms ne tikai uz elementiem, bet arī uz atomu grupām, kas ietilpst ķīmisko savienojumu sastāvā un piedalās ķīmiskajās reakcijās kā viens vesels. Neorganiskajā ķīmijā svarīgākās no tādām grupām ir hidroksogrūpa OH , skābju atlikumi un amonija grupa NH_4 .

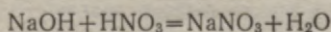
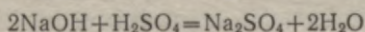
veidojas atbilstošo metālu sāļsskābes sāļi — nātrija hlorīds un vara (II) hlorīds:



Bāzes klasificē pēc to šķīdības ūdenī un pēc to stipruma. Pēc šķīdības bāzes iedala šķīstošajās bāzēs jeb sārmos un nešķīstošajās bāzēs. Svarīgākie sārmī ir nātrija hidroksīds NaOH, kālija hidroksīds KOH un kalcija hidroksīds $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pēc stipruma bāzes iedala stiprās bāzēs un vājās bāzēs (sk. 84. §). Pie stiprām bāzēm pieder visi sārmī (izņēmums ir amonija hidroksīds). Saskaņā ar starptautisko nomenklatūru savienojumus, kas satur hidroksogrupu, sauc par hidroksīdiem. Metāliem ar mainīgu vērtību iekavās aiz metāla nosaukuma ar romiešu ciparu norāda metāla vērtību šajā bāzē. Piemēram, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — kalcija hidroksīds, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — dzelzs (II) hidroksīds, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — dzelzs (III) hidroksīds.

Skābes sastāv no ūdeņraža atomiem, kurus var aizvietot metālu atomi, un skābes atlikuma, pie tam ūdeņraža atomu skaits vienāds ar skābes atlikuma vērtību. Skābju piemēri ir sāļsskābe (hlorūdeņražskābe) HCl, sērskābe H_2SO_4 , slāpekļskābe HNO_3 un etiķskābe CH_3COOH .

Svarīgākā skābju ķīmiskā īpašība ir to spēja iedarbībā ar bāzēm veidot sāļus. Piemēram, skābēm reaģējot ar nātrija hidroksīdu, veidojas šo skābju nātrija sāļi:



Skābes klasificē pēc to stipruma, pēc vērtības un pēc tā, vai skābes sastāvā ir skābeklis. Pēc stipruma skābes iedala stiprās skābēs un vājās skābēs (sk. 84. §). No stiprajām skābēm svarīgākās ir slāpekļskābe, sērskābe un sāļsskābe.

Par *skābes vērtību* sauc ūdeņraža atomu skaitu skābes molekulā, kuri spēj aizvietoties ar metāla atomu, veidojot sāli. Piemēram, sāļsskābe un etiķskābe ir vienvērtīgas skābes, sērskābe ir divvērtīga skābe, bet ortofosforskābe H_3PO_4 — trīsvērtīga skābe.

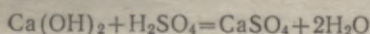
Pēc tā, vai skābes sastāvā ietilpst skābeklis, skābes iedalās skābekli saturošās skābēs un skābekli nesaturošās skābēs. Slāpekļskābe un sērskābe ir skābekli saturošās skābes, bet sāļsskābe HCl un sērūdeņražskābe H_2S — skābekli nesaturošās skābes.

Skābes nosaukumu atvasina no tā elementa nosaukuma, kurš skābi veido. Pie tam skābekli nesaturošu skābju nosaukums beidzas ar vārdu *ūdeņražskābe*: HCl — hlorūdeņražskābe (sāļsskābe), H_2S — sērūdeņražskābe, HCN — cianūdeņražskābe (zilskābe). Skābekli saturošo skābju nosaukumus arī veido no atbilstošā elementa nosaukuma, pievienojot vārdu *skābe*: HNO_3 — slāpekļskābe, H_2CrO_4 — hromskābe. Ja elements veido vairākas skābes,

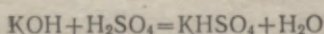
Ķad starp šīm skābēm esošās atšķirības izpaužas to nosaukumos. Nosaucot skābi, kurā elementam ir augstākā vērtība, elementa nosaukumam pievieno vārdu *skābe*; ja turpretī elementa vērtība skābē ir zemāka par maksimālo, tad elementa nosaukumam pievieno vārdu *paskābe*. Piemēram, HNO_3 — slāpekļskābe, HNO_2 — slāpekļpaskābe, H_3AsO_4 — arsēnskābe, H_3AsO_3 — arsēnpaskābe. Turklāt vienam un tam pašam oksīdam var atbilst vairākas skābes, kuras savā starpā atšķiras ar to, cik molekulu ūdens tās satur. Tās skābes nosaukumam, kura satur visvairāk ūdens, ir priedēklis *orto*-. Turpretī, ja skābe satur vismazāk ūdens, tās nosaukumam ir priedēklis *meta*-. Tā, piemēram, skābi H_3PO_4 , kurā uz vienu molekulu fosfora (V) oksīda P_2O_5 ir trīs molekulas ūdens, sauc par ortofosforskābi, bet skābi HPO_3 — par metafosforskābi, jo tajā uz vienu molekulu P_2O_5 ir viena molekula ūdens. Minētā skābju nomenklatūra nav vienīgā. Vienlaikus ar minētajiem skābju nosaukumu veidošanas principiem eksistē arī citi. Turklāt vairākām skābēm ir vēsturiski izveidojušies nosaukumi.

Aizvietojot skābes ūdeņraža atomus ar metāla atomiem vai bāzes hidroksogrupas ar skābes atlikumiem, iegūst sāļus. Pilnīgas aizvietošanas gadījumā rodas normālie sāļi, bet daļējas aizvietošanas gadījumā — vai nu skābie, vai bāziskie sāļi. Skābais sāls rodas, ja skābes ūdeņraža atomi daļēji aizvietojas ar metāla atomiem. Bāziskais sāls rodas, ja bāzes hidroksogrupas daļēji aizvietojas ar skābes atlikumiem. Protams, skābo sāli var veidot tikai tāda skābe, kuras vērtība ir divi vai lielāka, bet bāzisko sāli — metāls, kura vērtība ir divi vai lielāka.

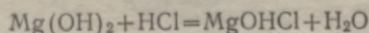
Sāļu veidošanās piemēri:



normālais
sāls —
kalcijsulfāts



skābais
sāls — kālija
hidrogēnsulfāts



bāziskais
sāls — magnija
hidroksoklorīds

Sāļus, kuri veidojušies no diviem metāliem un vienas skābes, sauc par dubultsāļiem, bet sāļus, kuri veidojušies no viena metāla un divām skābēm, sauc par jauktajiem sāļiem. Dubultsāļu piemērs ir kālija alumīnija alauns jeb kālija alumīnija sulfāts $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Jauktais sāls ir CaClOCl (vai CaOCl_2) — sālskābes (HCl) un hlorapaskābes (HClO) sāls.

Vienam un tam pašam sālim var būt dažādi nosaukumi. Piemēram, KNO_3 sauc par kālija salpetri un par kālija nitrātu. Tagad

lielākā daļa ķīmiķu izmanto starptautisko nomenklatūru, pēc kuras sāļu nosaukumus veido no metāla nosaukuma un skābes atlikuma latīniskā nosaukuma. Skābes un skābes atlikuma latīniskais nosaukums parasti ir atvasināts no skābi veidojošā elementa latīniskā nosaukuma. Pie tam skābekli nesaturošu skābju sāļiem nosaukuma izskaņa ir *-ids*, bet skābekli saturošu skābju sāļiem nosaukuma izskaņa ir *-āts*, ja skābi veidojošā elementa vērtība šajā skābē ir maksimālā, un *-īts*, ja elementa vērtība ir mazāka. Tā, piemēram, sāļsskābes sāļus sauc par hlorīdiem, sērūdeņražskābes sāļus — par sulfīdiem, sērskābes sāļus — par sulfātiem un sērpa-skābes sāļus — par sulfītiem.

Sāļiem, kuri veidojušies no metāliem, kam ir mainīga vērtība, metāla vērtību norāda iekavās aiz metāla nosaukuma tāpat kā oksīdiem un bāzēm, piemēram, FeSO_4 — dzelzs(II) sulfāts, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — dzelzs(III) sulfāts. Skābo sāļu nosaukumiem ir priedēklis *hidrogēn-*, kas norāda, ka sāls satur neizvietotus ūdeņraža atomus; ja tādu neizvietotu ūdeņraža atomu ir divi vai vairāk, tad to skaitu norāda ar grieķu skaitļu vārdiem (*di-*, *tri-* utt.). Tā, piemēram, Na_2HPO_4 sauc par nātrija hidrogēnfosfātu, bet NaH_2PO_4 — par nātrija dihidrogēnfosfātu. Analogiski bāzisko sāli raksturo priedēklis *hidrokso-*, kas norāda, ka ir neizvietotas

2. tabula

Svarīgākās skābes un to sāļi

Skābes nosaukums	Skābes formula	Atbilstošā normālā sāls nosaukums
Alumīnijskābe	H_3AlO_3	Alumināti
Arsēnpaskābe	H_3AsO_3	Arsenīti
Arsēnskābe	H_3AsO_4	Arsenāti
Borskābe (ortoborskābe)	H_3BO_3	Borāti (ortoborāti)
Bromūdeņražskābe	HBr	Bromīdi
Ciānūdeņražskābe (zilskābe)	HCN	Cianīdi
Fluorūdeņražskābe	HF	Fluorīdi
Fosforpaskābe	H_3PO_3	Fosfīti
Hlorapaskābe	HClO	Hipohlorīti
Hlorskābe	HClO_3	Hlorāti
Hlorūdeņražskābe (sāļsskābe)	HCl	Hlorīdi
Hromskābe	H_2CrO_4	Hromāti
Jodūdeņražskābe	HI	Jodīdi
Metafosforskābe	HPO_3	Metafosfāti
Ogļskābe	H_2CO_3	Karbonāti
Ortofosforskābe	H_3PO_4	Ortofosfāti (fosfāti)
Perhlorskābe	HClO_4	Perhlorāti
Permangānskābe	HMnO_4	Permanganāti
Pirofosforskābe	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Pirofosfāti
Sērpaskābe	H_2SO_3	Sulfīti
Sērskābe	H_2SO_4	Sulfāti
Silīcijskābe	H_2SiO_3	Silikāti
Slāpekļpaskābe	HNO_2	Nitrīti
Slāpekļskābe	HNO_3	Nitrāti

hidroksogrupas. Piemēram, AlOHCl_2 sauc par alumīnija hidroksohlorīdu, bet $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — par alumīnija dihidroksohlorīdu. 2. tabulā doti dažu svarīgāko skābju sāļu nosaukumi.

16. Ķīmiskie aprēķini. Svarīgākais praktiskais ieguvums, ko sniedza atomu un molekulu mācība, bija iespēja izdarīt ķīmiskos aprēķinus. Šie aprēķini pamatoti uz to, ka individuālo vielu sastāvu var attēlot ar ķīmiskajām formulām, bet vielu savstarpējā iedarbība noris saskaņā ar ķīmisko reakciju vienādojumiem.

Aprēķini pēc formulām. Ķīmiskā formula var sniegt daudz ziņu par vielu. Vispirms tā parāda, no kādiem elementiem sastāv dotā viela un cik katra elementa atomu ir tās molekulā. Pamatoties uz vielas formulu, iespējams aprēķināt daudzus lielumus, kuri raksturo šo vielu. Apskatīsim svarīgāko lielumu aprēķināšanu.

Vielas molekulmasu aprēķina kā vielas molekulas sastāvā ietilpstošo atomu atommasu summu.

Vielas ekvivalentmasu aprēķina, pamatojoties uz tās molmasu. Skābes ekvivalentmasa vienāda ar tās molmasu, kas dalīta ar skābes vērtību. Bāzes ekvivalentmasa vienāda ar tās molmasu, kas dalīta ar bāzi veidojošā metāla vērtību. Sāls ekvivalentmasa vienāda ar sāls molmasu, kas dalīta ar metāla vērtības un tā atomu skaita molekulā reizinājumu.

Piemēri.

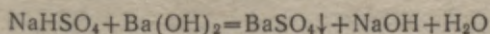
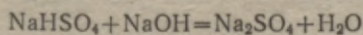
HNO_3 . Molmasa 63 g/mol. Ekvivalentmasa $63 : 1 = 63$ g/mol.

H_2SO_4 . Molmasa 98 g/mol. Ekvivalentmasa $98 : 2 = 49$ g/mol.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$. Molmasa 74 g/mol. Ekvivalentmasa $74 : 2 = 37$ g/mol.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Molmasa 342 g/mol. Ekvivalentmasa $342 : (2 \cdot 3) = 57$ g/mol.

Tāpat kā elementa ekvivalentmasai, arī saliktas vielas ekvivalentmasai var būt vairākas vērtības, ja šī viela spēj piedalīties dažāda tipa reakcijās. Tā, piemēram, nātrijs hidroģēnsulfāts var reaģēt gan ar nātrijs hidroksīdu, gan arī ar bārijs hidroksīdu



Vienāds daudzums sāls pirmajā gadījumā reaģē ar vienu molu bāzes, kura veidojusies no vienvērtīga metāla (t. i., ar vienu ekvivalentu bāzes), bet otrajā gadījumā reaģē ar vienu molu bāzes, kura veidojusies no divvērtīga metāla (t. i., ar diviem ekvivalentiem bāzes). Tāpēc pirmajā reakcijā NaHSO_4 ekvivalentmasa ir vienāda ar sāls molmasu (120 g/mol), bet otrajā reakcijā — ar sāls molmasu, kas dalīta ar divi (60 g/mol).

Saliktas vielas procentuālais sastāvs. Parasti vielas sastāvu izsaka masas procentos. Aprēķināsim, piemēram, magnija saturu magnija karbonātā MgCO_3 . Vispirms aprēķina šī savienojuma molekulmasu: tā vienāda ar $24,3 + 12 + 3 \cdot 16 = 84,3$ a.m.v. Pieņemot

šo lielumu par 100%, aprēķina magnija procentuālo saturu:
 $x = 24,3 \cdot \frac{100}{84,3} = 28,8\%$ (pēc masas).

Viena litra gāzes masa 0°C temperatūrā un normālā atmosfēras spiedienā (101,325 kPa). Viens mols jebkuras gāzes normālos apstākļos ieņem 22,4 l lielu tilpumu. Tātad 1 l gāzes masa tajos pašos apstākļos vienāda ar šīs gāzes molmasu, kas dalīta ar 22,4.

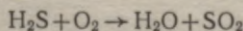
Tilpums, kuru ieņem dotā gāzes masa. Ja gāze atrodas 0°C temperatūrā un normālā atmosfēras spiedienā, tad tās tilpumu aprēķina, pamatojoties uz gāzes moltilpumu (22,4 l/mol). Ja turpretī gāze atrodas citā spiedienā un temperatūrā, tad tās tilpumu aprēķina, izmantojot Klapeirona—Mendeļejeva vienādojumu:

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

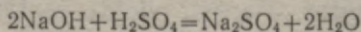
(apzīmējumus sk. 10. §). Izmantojot šo pašu vienādojumu, var viegli izdarīt arī pretēju aprēķinu — aprēķināt dotā gāzes tilpuma masu.

Aprēķini pēc vienādojumiem. Saskaņā ar atomu un molekulu mācību ķīmiskās reakcijas būtība ir tāda, ka reakcijas gaitā izejvielu daļiņas pārvēršas reakcijas produktu daļiņās. Ja ir zināms izejvielu daļiņu sastāvs un reakcijas produktu daļiņu sastāvs, iespējams uzrakstīt jebkuras reakcijas ķīmisko vienādojumu. Pēc reakcijas vienādojuma uzrakstīšanas jāvienādo atomu skaits vienādojuma kreisajā un labajā pusē. Pie tam nedrīkst mainīt vielu formulas, bet vienādošana jāizdara, izvēloties pareizus koeficientus, kurus raksta pie izejvielu un reakcijas produktu formulām.

Dažreiz raksta nevis pilnu reakcijas vienādojumu, bet tikai tās shēmu, kurā parāda, kādas vielas reaģē un kādas rodas reakcijas rezultātā. Tādos gadījumos parasti vienādības zīmi aizstāj ar bultiņu. Piemēram, sērūdeņraža degšanas reakcijas shēma ir šāda:



Ķīmiskos vienādojumus izmanto ar reakcijām saistītos aprēķinos. Atgādināsim, ka katra formula ķīmiskās reakcijas vienādojumā attēlo vienu molu atbilstošās vielas. Tāpēc, ja ir zināma reakcijā piedalošos vielu molmasa un vienādojuma koeficienti, var noteikt, kādas ir kvantitatīvās attiecības starp reaģējošajām vielām un reakcijas rezultātā iegūtajām vielām. Piemēram, no vienādojuma



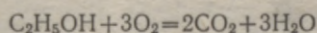
redzams, ka divi moli nātrijs hidroksīda reaģē ar vienu molu sērskābes un tā rezultātā rodas viens mols nātrijs sulfāta un

divi moli ūdens. Molmasas vielām, kuras piedalās šajā reakcijā, ir šādas: $M_{\text{NaOH}}=40$ g/mol; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}=98$ g/mol; $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=142$ g/mol; $M_{\text{H}_2\text{O}}=18$ g/mol. Tāpēc šīs reakcijas vienādojumu var izlasīt tā: 80 g nātrija hidroksīda reaģē ar 98 g sērskābes, veidojot 142 g nātrija sulfāta un 36 g ūdens.*

Ja reakcijā piedalās gāzveida vielas, tad reakcijas vienādojums sniedz priekšstatu arī par šo gāzu tilpumu attiecībām.

Piemērs. Cik litru skābekļa, kura tilpums mērīts normālos apstākļos, nepieciešams viena grama etilspirta $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sadedzināšanai?

Etilspirta molekulmasa vienāda ar $12 \cdot 2 + 1 \cdot 5 + 16 + 1 = 46$ a.m.v. Tātad etilspirta molmasa vienāda ar 46 g/mol. Saskaņā ar etilspirta degšanas reakcijas vienādojumu



sadedzinot vienu molu etilspirta, patērē trīs molus skābekļa. Citiem vārdiem, lai sadedzinātu 46 g etilspirta, patērē $22,4 \cdot 3 = 67,2$ l skābekļa. Tātad, lai sadedzinātu vienu gramu etilspirta, nepieciešami $\frac{67,2 \cdot 1}{46} = 1,46$ l skābekļa, kura tilpums mērīts normālos apstākļos.

* Reaģējošo vielu masas, protams, var izteikt ne tikai gramus, bet arī citās vienībās, piemēram, kilogramos, tonnās u. tml., taču kvantitatīvās attiecības no tā nemainās.

D. MENDELEJEVA PERIODISKAIS LIKUMS

Pēc atomu un molekulu mācības nostiprināšanās ķīmijā svarīgākais notikums bija periodiskā likuma atklāšana. Šis atklājums, kuru 1869. gadā izdarīja ģeniālais krievu zinātnieks D. Mendelejevs, ievadīja jaunu laikmetu ķīmijā, noteikdams tās attīstības virzienus daudzus gadus desmitus uz priekšu. Ķīmisko elementu klasifikācijai, kura pamatojās uz periodisko likumu un kuru D. Mendelejevs deva periodiskās sistēmas veidā, bija ļoti svarīga nozīme ķīmisko elementu īpašību pētīšanā un tālākajā vielas uzbūves teorijas attīstībā.

Jau pirms D. Mendelejeva zinātnieki bija mēģinājuši sistematizēt ķīmiskos elementus. Taču šo mēģinājumu nolūks bija tikai elementu klasifikācija, un tie nesniedzās tālāk par atsevišķu elementu apvienošanu grupās, pamatojoties uz šo elementu ķīmisko īpašību līdzību. Turklāt katrs elements tika apskatīts kā kaut kas atsevišķs, kam nav nekāda sakara ar citiem elementiem.

17. D. Mendelejeva periodiskais likums. Atšķirībā no saviem priekštečiem D. Mendelejevs bija cieši pārliecināts, ka starp visiem ķīmiskajiem elementiem jāpastāv likumsakarīgai saistībai, kas tos apvieno vienotā veselā, un nāca pie slēdziena, ka elementu sistematikas pamatā jāliek to relatīvā atommasa.

Tiešām, sakārtojot visus elementus atommasu pieaugšanas kārtībā, D. Mendelejevs konstatēja, ka ķīmiskajā ziņā līdzīgi elementi sastopami pēc noteiktiem intervāliem un tādējādi elementu rindā periodiski atkārtojas daudzas to īpašības.

So svarīgo likumsakarību D. Mendelejevs izteica periodiskā likuma veidā, kuru viņš formulēja šādi.

Vienkāršu vielu īpašības, kā arī elementu savienojumu formas un īpašības atrodas periodiskā atkarībā no elementu atomsvara.*

Lai iepazītos ar D. Mendelejeva atklāto likumsakarību, izrakstīsim pēc kārtas pirmos 20 elementus to atommasas pieaugšanas kārtībā.

Zem katra elementa simbola uzraksta noapaļotu elementa atommasu un tā skābekļa savienojuma formulu, kurā elementam ir vislielākā vērtība attiecībā pret skābekli.

Šajā rindā izņēmums ir tikai kālijs, kuram būtu jāatrodas pirms argona. Kā redzēsim turpmāk, šo izņēmumu pilnīgi attaisno mūsdienu atoma uzbūves teorija.

* Atgādinām, ka agrāk termina «relatīvā atommasa» vietā lietoja terminu «atomsvars».

H ūdeņradis 1 H ₂ O	He hēlijs 4 —	Li litījs 6,9 Li ₂ O	Be berilijs 9 BeO	B bors 10,8 B ₂ O ₃	C ogleklis 12 CO ₂	N slāpeklis 14 N ₂ O ₅
O skābeklis 16 —	F fluors 19 F ₂ O	Ne neons 20,2 —	Na nātrijs 23 Na ₂ O	Mg magnijs 24,3 MgO	Al alumīnijs 27 Al ₂ O ₃	Si silīcijs 28,1 SiO ₂
P fosfors 31 P ₂ O ₅	S sērs 32,1 SO ₃	Cl hlors 35,5 Cl ₂ O ₇	Ar argons 39,9 —	K kālijs 39,1 K ₂ O	Ca kalcijs 40,1 CaO	

Nepakavējoties pie ūdeņraža un hēlija, apskatīsim, kādā secībā mainās pārējo elementu īpašības.

Litījs ir vienvērtīgs metāls, kas enerģiski sadala ūdeni, veidojot sārmu. Nākamais aiz litija ir berilijs — arī metāls, bet divvērtīgs; tas parastajā temperatūrā lēni sadala ūdeni. Aiz berilija ir bors — trīsvērtīgs elements ar vāji izteiktām nemetālu īpašībām, tomēr tam ir arī dažas metālu īpašības. Nākamo vietu rindā ieņem ogleklis — četrvērtīgs nemetāls. Tālākajās vietās atrodas šādi elementi: slāpeklis — elements ar diezgan krasi izteiktām nemetālu īpašībām, skābeklis — tipisks nemetāls un, beidzot, septītais elements fluors — pats aktīvākais nemetāls, kas pieder pie halogēnu grupas.

Tādējādi metālu īpašības, kas spilgti izteiktas litijam, ar katru nākamo elementu pakāpeniski pavājinās, bet nemetālu īpašības savukārt pastiprinās un visspēcīgāk tās izteiktas fluoram. Reizē ar atommasas palielināšanos, sākot ar litiju, katram nākamajam elementam par vienu palielinās arī elementa vērtība attiecībā pret skābekli (vienīgais izņēmums, kas neatbilst šai likumsakarībai, ir fluors, kura vērtība attiecībā pret skābekli ir viens; tas saistīts ar fluora atoma uzbūves īpatnībām, kuras aplūkotas turpmākajās nodaļās).

Ja īpašību maiņa arī tālāk norisētu tajā pašā virzienā, tad aiz fluora vajadzētu būt elementam ar vēl spilgtāk izteiktām nemetālu īpašībām. Taču īstenībā nākamais elements aiz fluora — neons ir cēlgāze, kas nesavienojas ar citiem elementiem un kam nepiemīt ne metālu, ne arī nemetālu īpašības.

Aiz neona ir nātrijs — vienvērtīgs metāls, kas līdzīgs litijam. Ar nātriju atkal it kā no jauna atgriezāties pie jau aplūkotās rindas sākuma. Tiešām, nākamais elements aiz nātrija — magnijs ir berilija analogs, bet alumīnijs, lai gan atšķirībā no nemetāla bora tas ir metāls, arī ir trīsvērtīgs, un tam ir dažas nemetālu īpašības. Tālāk atrodas silīcijs — četrvērtīgs nemetāls, kas

daudzējādā ziņā līdzīgs ogleklim, piecvērtīgais fosfors, kas pēc ķīmiskajām īpašībām līdzīgs slāpeklim, sērs — elements ar krasi izteiktām nemetālu īpašībām, hlors — ļoti aktīvs nemetāls, kas pieder pie tās pašas halogēnu grupas, kur fluors, un beigās atkal cēlgāze — argons.

Ja izsekotu visu pārējo elementu īpašību maiņai, tad izrādītos, ka visumā tā notiek tādā pašā kārtībā kā pirmajiem sešpadsmit elementiem (neskaitot ūdeņradi un hēliju). — Aiz argona atkal ir vienvērtīgs sārmu metāls kālijs, aiz tā divvērtīgs metāls kalcijs, kas līdzīgs magnijam, utt.

Tādējādi *ķīmisko elementu īpašību maiņa, palielinoties to atommasai, nenotiek nepārtraukti vienā un tajā pašā virzienā, bet tai ir periodisks raksturs*. Pēc noteikta elementu skaita notiek it kā atgriešanās atpakaļ pie sākotnējām īpašībām, pēc tam zināmā mērā atkal atkārtojas iepriekšējo elementu īpašības tādā pašā secībā, bet ar dažām kvalitatīvām un kvantitatīvām atšķirībām.

18. Elementu periodiskā sistēma. Elementu rindas, kuru robežās īpašības mainās pakāpeniski, piemēram, astoņu elementu rindu no litija līdz neonam vai no nātrija līdz argonam, D. Mendeļejevs nosauca par periodiem. Ja šos divus periodus uzraksta vienu zem otra tā, lai zem litija atrodas nātrijs, bet zem neona — argons, tad iegūst šādu elementu izvietojumu:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Tādā sakārtojumā vertikālajos stabiņos atrodas elementi ar līdzīgām īpašībām un vienādu vērtību, piemēram, litijs un nātrijs, berilijs un magnijs utt.

Sadalījis visus elementus pa periodiem un novietojis periodus citu zem cita tā, lai elementi, kuriem līdzīgas īpašības un kuri veido vienneida savienojumus, atrastos cits zem cita, D. Mendeļejevs sastādīja tabulu, kuru viņš nosauca par elementu periodisko sistēmu pa grupām un rindām. Šī tabula, papildināta ar elementiem, kas atklāti pēc D. Mendeļejeva, savā tagadējā izskatā ievietota grāmatas priekšlapā. Tā sastāv no desmit horizontālām rindām un astoņiem vertikāliem stabiņiem jeb grupām, kurās cits zem cita novietoti savā starpā līdzīgie elementi.

Vispirms pievērsīsim uzmanību elementu izvietojumam horizontālajās rindās. Pirmajā rindā ir tikai divi elementi — ūdeņradis un hēlijs. Šie abi elementi veido pirmo periodu. Otrā un trešā rinda sastāv no jau apskatītajiem elementiem un veido divus periodus, pa astoņiem elementiem katrā periodā. Abi periodi sākas ar sārmu metālu un beidzas ar cēlgāzi. Visus trīs periodus sauc par mazajiem periodiem.

Ceturtnā rinda arī sākas ar sārmu metālu — kāliju. Spriežot pēc tā, kā mainījās elementu īpašības divās iepriekšējās rindās, varētu sagaidīt, ka arī šajā rindā tās mainās tādā pašā secībā

un ka septītais rindas elements atkal ir halogēns, bet astotais — cēlgāze. Tomēr tas nav novērojams. Rindas septītajā vietā ir nevis halogēns, bet gan mangāns — metāls, kas veido gan bāziskos, gan arī skābos oksīdus, no kuriem tikai augstākais oksīds Mn_2O_7 ir analogisks atbilstošajam hlora oksīdam (Cl_2O_7). Aiz mangāna tajā pašā rindā atrodas vēl trīs metāli — dzelzs, kobalts un niķelis, kuri ļoti līdzīgi cits citam. Un tikai nākamā — piektā rinda, kas sākas ar varu, beidzas ar cēlgāzi kriptonu. Sestā rinda atkal sākas ar sārnu metālu rubīdiju utt. Tādējādi elementiem, kas atrodas aiz argona, vairāk vai mazāk pilnīga īpašību atkārtotā novērojama tikai pēc astoņpadsmit elementiem, nevis pēc astoņiem elementiem, kā tas bija otrajā un trešajā rindā. Šie astoņpadsmit elementi veido ceturto periodu — tā saukto lielo periodu, kas sastāv no divām rindām.

Nākamās divas rindas — sestā un septītā — sastāda vienu lielo periodu — piekto periodu. Šis periods sākas ar sārnu metālu rubīdiju un beidzas ar cēlgāzi ksenonu.

Astotajā rindā aiz lantāna atrodas četrpadsmit elementi, kurus sauc par lantanoīdiem (jeb lantanīdiem) un kuri ārkārtīgi līdzīgi gan lantānam, gan cits citam. Šis līdzības dēļ, kuru nosaka šo elementu atomu uzbūves īpatnības (sk. 32. §), lantanoīdus parasti novieto ārpus kopējās tabulas, atzīmējot tikai lantāna rutiņā to vietu sistēmā.

Tā kā nākamā cēlgāze aiz ksenona — radons atrodas tikai devītajā rindas beigās, tad astotā un devītā rinda arī veido vienu lielo periodu — sesto periodu, kurā ir trīsdesmit divi elementi.

Lielajos periodos ne visas elementu īpašības mainās tik secīgi kā otrajā un trešajā periodā. Šeit novērojams vēl zināms īpašību maiņas periodiskums pašos periodos. Tā, piemēram, augstākā vērtība attiecībā pret skābekli perioda sākumā vienmērīgi pieaug no elementa uz elementu, bet pēc tam, sasniedzusi maksimumu perioda vidū, uzreiz samazinās līdz divi un pēc tam atkal pieaug līdz septiņi perioda beigās. Sakarā ar to katrs lielais periods sadalīts divās daļās (divās rindās).

Desmitā rinda veido pagaidām nepabeigto periodu — septīto periodu, kurā ir deviņpadsmit elementu. Pirmais elements un pēdējie trīspadsmit šī perioda elementi iegūti tikai samērā nesenturklāt mākslīgi. Tie četrpadsmit elementi, kas atrodas aiz aktīnija, pēc atomu uzbūves līdzīgi aktīnijam, tāpēc tos sauc par aktinoīdiem (jeb aktinīdiem) un, tāpat kā lantanoīdus, novieto ārpus kopējās tabulas.

Tabulas vertikālajos stabiņos jeb grupās novieto elementus ar līdzīgām īpašībām. Tāpēc katra vertikālā grupa it kā ir dabiska elementu saime. Pavisam tabulā ir astoņas tādas grupas. Grupas numuri atzīmēti augšā ar romiešu cipariem.

Pirmajā grupā ietilpst elementi, kas veido oksīdus, kuru vispārīgā formula R_2O , otrās grupas elementu oksīdu vispārīgā

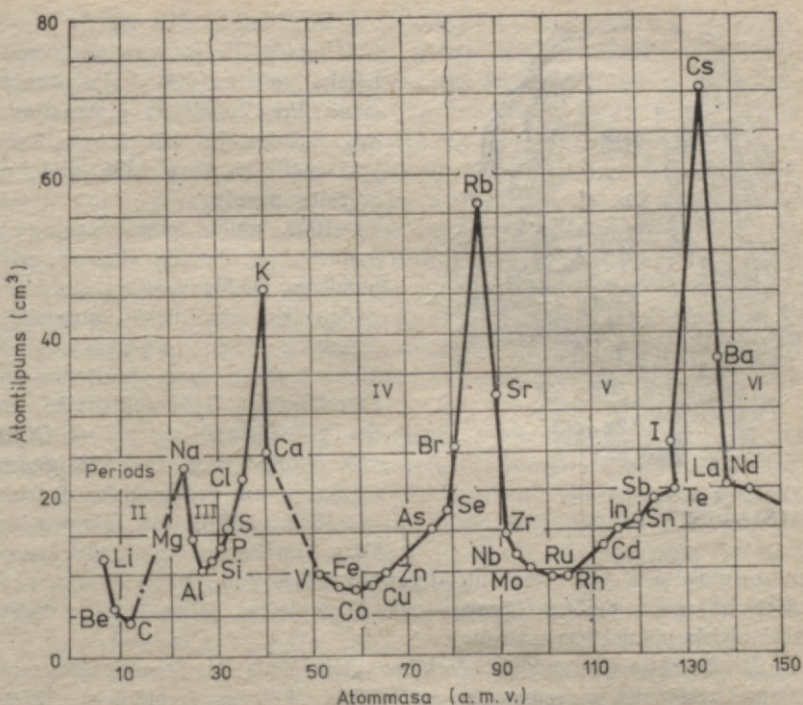
formula ir RO , trešās grupas elementu oksīdu vispārīgā formula — R_2O_3 utt. Tādējādi katras grupas elementu vislielākā vērtība attiecībā pret skābekli ar nedaudziem izņēmumiem atbilst grupas numuram.

Salīdzinot vienas un tās pašas grupas elementus, viegli ievērot, ka, sākot ar piekto rindu (ceturtais periods), katram elementam vislielākā līdzība ir nevis ar elementu, kas atrodas tieši zem tā vai virs tā, bet gan ar elementiem, kurus no tā atdala viena rūtiņa. Piemēram, septītajā grupā broms nav tieši kopā ar hlora un jodu, jo no hlora to atdalā mangāns, bet no joda — tehnēcijs; sestajā grupā līdzīgos elementus — selēnu un telūru — atdala molibdēns, kas no tiem stipri atšķirīgs; pirmajā grupā esošajam elementam rubīdijam ir liela līdzība ar cēziju, kas atrodas astotajā rindā, bet tas maz līdzīgs sudrabam, kas atrodas tieši zem tā, utt.

Tas izskaidrojams tādējādi, ka ar ceturto rindu sākas lieli periodi, kas katrs sastāv no divām rindām, kuras novietotas viena zem otras. Tā kā perioda robežās metālu īpašības pavājinās virzienā no kreisās uz labo pusi, tad saprotams, ka katrā lielajā periodā augšējās rindas (pāra rindas) elementiem tās ir izteiktas stiprāk nekā apakšējās rindas (nepāra rindas) elementiem. Lai atzīmētu atšķirību starp rindām, lielo periodu pirmo rindu elementi tabulā pavirzīti pa kreisi, bet otro rindu elementi — pa labi.

Tādējādi, sākot ar ceturto periodu, katru periodiskās sistēmas grupu var sadalīt divās apakšgrupās — «pāra» apakšgrupā, kas sastāv no lielo periodu augšējo rindu elementiem, un «nepāra» apakšgrupā, kuru veido šo periodu apakšējo rindu elementi. Mazo periodu elementi, kurus D. Mendeļejevs nosauca par tipiskajiem elementiem, pirmajā un otrajā grupā pēc īpašībām ir vairāk līdzīgi pāra rindu elementiem un tāpēc pavirzīti pa kreisi, bet pārējās grupās tiem lielāka līdzība ar nepāra rindu elementiem un tāpēc tie pavirzīti pa labi. Tādējādi parasti tipiskos elementus ar tiem līdzīgajiem pāra rindas vai nepāra rindas elementiem apvieno vienā apakšgrupā — galvenajā apakšgrupā, bet otru apakšgrupu sauc par blakus apakšgrupu.

Izveidojot periodisko sistēmu, D. Mendeļejevs vadījās pēc principa — sakārtot elementus atommasu pieaugšanas secībā. Tomēr, kā redzams tabulā, trijos gadījumos šis princips nav ievērots. — Argons (atommasa 39,948 a.m.v.) atrodas pirms kālija (atommasa 39,098 a.m.v.), kobalts (atommasa 58,9332 a.m.v.) atrodas pirms niķeļa (atommasa 58,70 a.m.v.) un telūrs (atommasa 127,60 a.m.v.) — pirms joda (atommasa 126,9045 a.m.v.). Šajos gadījumos D. Mendeļejevs, pamatojoties uz šo elementu īpašībām, neievēroja principu, kuru pats bija pieņēmis, un novietoja šos elementus saskaņā ar to īpašībām. Tādējādi viņš neuzskatīja atommasu par izšķirošo faktoru, un, nosakot elementa vietu tabulā, pamatojās uz tā īpašību kopumu. Vēlākie pētījumi rādīja, ka D. Mendeļejeva izdarītais elementu izvietojums periodiskajā sistēmā ir



1. att. Elementa atomtilpuma atkarība no atommasas.

pilnīgi pareizs un atbilst atomu uzbūvei (sīkāk tas apskatīts III nodaļā).

Tātad periodiskajā sistēmā elementu īpašības, to atommasa, vērtība un ķīmiskais raksturs mainās zināmā secībā kā horizontālā, tā arī vertikālā virzienā. Tādējādi elementa vietu tabulā nosaka tā īpašības, un otrādi, katrai tabulas vietai atbilst elements ar noteiktu īpašību kopumu. Līdz ar to, ja zināma elementa vieta tabulā, var diezgan precīzi raksturot tā īpašības.

Ne tikai elementu ķīmiskās īpašības, bet arī ļoti daudzas vienkāršu vielu fizikālās īpašības mainās periodiski, ja tās apskata kā atommasas funkcijas.

Vienkāršu vielu fizikālo īpašību maiņas periodiskums spilgti izpaužas, piemēram, salīdzinot šo vielu atomtilpumus*.

1. attēlā redzamā likne rāda, kā, palielinoties atommasai, mainās elementu atomtilpums — vislielākie atomtilpumi ir sārņu metāliem.

Tāpat periodiski mainās arī daudzas citas vienkāršu vielu fizikālās konstantes.

* Atomtilpums ir tilpums, ko ieņem viens mols vienkāršas vielas atomu cietā stāvoklī.



Dmitrijs Mendelejevs
(1834—1907)

Dmitrijs Mendelejevs dzimis 1834. gada 27. janvārī (8. februārī) Tobolskā vietējās ģimnāzijas direktora ģimenē. Pēc Tobolskas ģimnāzijas beigšanas viņš iestājās Pēterburgas Pedagoģiskajā institūtā, kuru 1855. gadā pabeidza ar zelta medaļu.

1859. gadā, aizstāvējis maģistra disertāciju par tematu «Par īpatnējiem tilpumiem», D. Mendelejevs aizbrauca divus gadus ilgā zinātniskā komandējumā uz ārzemēm. Pēc atgriešanās Krievijā viņu ievēlēja par profesoru vispirms Pēterburgas Tehnoloģiskajā institūtā, bet pēc diviem gadiem — Pēterburgas universitātē, kurā viņš 23 gadus veica zinātnisku un pedagoģisku darbu.

1892. gadā D. Mendelejevu iecēla par Mēru un svaru etalonu depo zinātnisko glabātāju. Pēc viņa iniciatīvas to 1893. gadā pārveidoja par Galveno mēru un svaru palātu (tagad — D. Mendelejeva Vissavienības metroloģijas zinātniskās pētniecības institūts).

D. Mendelejeva radošās darbības vislielākais sasniegums bija periodiskā likuma atklāšana un elementu periodiskās sistēmas izveidošana 1869. gadā. So atklājumu viņš veica 35 gadu vecumā. No pārējiem D. Mendelejeva darbiem vissvarīgākie ir «Udens šķīdumu pētīšana pēc īpatnējā svara», doktora disertācija «Par spirta savienošanos ar ūdeni» un «Šķīdumi kā asociācijas». D. Mendelejeva izstrādātās šķīdumu ķīmiskās jeb hidrātu teorijas galvenie priekšstati ieņem nozīmīgu vietu mūsdienu šķīdumu teorijā.

Izcils D. Mendelejeva darbs ir viņa grāmata «Ķīmijas pamati», kurā pirmo reizi visa neorganiskā ķīmija apskatīta no periodiskā likuma viedokļa.

Organiski savienojot teoriju ar praksi, D. Mendelejevs visu mūžu veltīja daudz uzmanības savas dzimtenes rūpniecības attīstībai.

1969. gadā Padomju Savienības un daudzu pasaules valstu zinātnieku aprindas svinīgi atzīmēja izcila notikuma — D. Mendelejeva atklātā periodiskā likuma un viņa izveidotās elementu periodiskās sistēmas — simtgadu jubileju.

19. Periodiskās sistēmas nozīme. Elementu periodiskā sistēma stipri ietekmēja ķīmijas turpmāko attīstību. Tā bija ne vien pirmā dabiskā ķīmisko elementu klasifikācija, kas parādīja, ka elementi veido harmonisku sistēmu un ir cieši saistīti cits ar citu, bet tai bija arī ļoti liela nozīme tālākos pētījumos.

Tajā laikā, kad D. Mendelejevs, pamatodamies uz paša atklāto periodisko likumu, sastādīja elementu tabulu, daudzi elementi vēl nebija zināmi. Tā, piemēram, nebija pazīstams ceturtā perioda elements skandijs. Pēc atommasas nākamais elements aiz kalcija bija titāns, taču titānu nevarēja novietot tūlīt aiz kalcija, jo tas nokļūtu trešajā grupā, bet titāna veidotais augstākais oksīds ir TiO_2 ,

un arī pēc citām īpašībām titāns jāpieskaita pie ceturtās grupas. Tāpēc D. Mendelejevs izlaida vienu rūtiņu, t. i., atstāja brīvu vietu starp kalciju un titānu. Pamatojoties uz tādiem pašiem apsvērumiem, ceturtajā periodā atstāja divas brīvas rūtiņas starp cinku un arsēnu, kuras tagad aizņem gallijs un germānijs. Brīvas vietas palika arī citās rindās. D. Mendelejevs ne tikai bija pārliecināts, ka eksistē vēl nepazīstami elementi, kuri aizņems šīs vietas, bet arī iepriekš paredzēja šo elementu īpašības, pamatojoties uz to atrašanās vietu starp citiem periodiskās sistēmas elementiem. Vienu no tiem, kam vēlāk vajadzēja ieņemt vietu starp kalciju un titānu, viņš nosauca par ekaboru (jo tā īpašībām vajadzēja atgādināt bora īpašības); divus citus elementus, kuriem tabulā palika brīvas vietas starp cinku un arsēnu, viņš nosauca par ekaalumīniju un ekasilīciju.

Turpmāko 15 gadu laikā D. Mendelejeva paredzējumi precīzi apstiprinājās — visus trīs paredzētos elementus tiešām atklāja. Vispirms franču ķīmiķis P. Lekoks de Buabodrāns atklāja galliju, kuram piemita visas ekaalumīnija īpašības; pēc tam Zviedrijā L. Nilsons atklāja skandiju, kuram bija ekabora īpašības, un beidzot, vēl pēc dažiem gadiem, K. Vinklers Vācijā atklāja elementu, kuru viņš nosauca par germāniju; tas izrādījās identisks D. Mendelejeva paredzētajam ekasilīcijam.

Lai spriestu par D. Mendelejeva paredzējumu aprīnojamu precizitāti, salīdzināsim viņa 1871. gadā paredzētās ekasilīcija īpašības ar 1886. gadā atklātā germānija īpašībām.

Ekasilīcija īpašības

Ekasilīcijs Es — kūstošs metāls, kas stiprā karstumā spēj iztvaikot

Es atommasa aptuveni vienāda ar 72

Es blīvums aptuveni 5,5 g/cm³

EsO₂ viegli reducējas

EsO₂ blīvums aptuveni 4,7 g/cm³

EsCl₄ — šķidrums, kas vārās aptuveni 90 °C temperatūrā; tā blīvums aptuveni 1,9 g/cm³

Germānija īpašības

Germānijs Ge — pelēks metāls, kas kūst 936 °C temperatūrā, bet augstākā temperatūrā iztvaiko

Ge atommasa vienāda ar 72,59

Ge blīvums 20 °C temperatūrā ir 5,35 g/cm³

GeO₂ viegli reducējas ar ogli vai ūdeņradi līdz metālam

GeO₂ blīvums 18 °C temperatūrā ir 4,703 g/cm³

GeCl₄ ir šķidrums, kas vārās 83 °C temperatūrā; tā blīvums 18 °C temperatūrā ir 1,88 g/cm³

Gallija, skandija un germānija atklāšana bija periodiskā likuma vislielākais triumsfs.

Liela nozīme periodiskajai sistēmai bija arī, nosakot dažu elementu vērtību un atommasu. Piemēram, beriliju ilgu laiku uzskatīja par alumīnija analogu un tā oksīdam piedēvēja formulu Be₂O₃. Pamatojoties uz berilija oksīda procentuālo sastāvu un tā iespējamo formulu, pieņēma, ka berilija atommasa vienāda ar 13,5. Taču

periodiskā sistēma parādīja, ka berilijam tabulā ir tikai viena vieta, proti — virs magnija, tāpēc tā oksīda formulai jābūt BeO , līdz ar to berilija atommasa ir deviņi. Sis secinājums drīzumā apstiprinājās, kad noteica berilija atommasu pēc berilija hlorīda tvaiku blīvuma.

Tieši tāpat periodiskā sistēma deva ierosmi izlabot dažu elementu atommasas. Piemēram, agrāk pieņēma, ka cēzija atommasa ir 123,4. Turpretī D. Mendelejevs, novietodams elementus tabulā, konstatēja, ka pēc īpašībām cēzijam jāatrodas pirmās grupas galvenajā apakšgrupā zem rubīdija, tāpēc tā atommasai jābūt aptuveni 130. Tagad noteikts, ka cēzija atommasa ir 132,9054 a.m.v.

Arī tagad periodiskais likums ir vadošs ķīmijas princips. Pamatojoties uz šo likumu, pēdējos desmit gados mākslīgi radīti transurāna elementi, kas periodiskajā sistēmā atrodas aiz urāna. Viens no tiem — 101. elements, kas pirmo reizi iegūts 1955. gadā, par godu dižajam krievu zinātniekam nosaukts par *mendelejeviju*.

Periodiskā likuma atklāšanai un ķīmisko elementu sistēmas radīšanai bija milzu nozīme ne tikai ķīmijā, bet arī filozofijā, visā mūsu pasaules izpratnē. D. Mendelejevs parādīja, ka ķīmiskie elementi veido harmonisku sistēmu, kuras pamatā ir fundamentāls dabas likums. Tādējādi izpaužas materiālistiskās dialektikas tēze par dabas parādību savstarpējo sakarību un savstarpējo nosacītību. Parādīdams sakarību starp ķīmisko elementu īpašībām un vielas daudzumu tās atomos, periodiskais likums spīdoši apstiprināja vienu no vispārīgiem dabas attīstības likumiem — likumu par kvantitātes pāreju kvalitātē.

Pamatojoties uz periodisko likumu, zinātnes tālākā attīstība radīja iespēju daudz dziļāk izziņāt vielas uzbūvi, nekā tas bija iespējams D. Mendelejeva dzīves laikā. XX gadsimtā izstrādātā atoma uzbūves teorija savukārt deva periodiskajam likumam un elementu periodiskajai sistēmai jaunu, dziļāku interpretāciju. Spīdoši apstiprinājušies D. Mendelejeva pravietiskie vārdi: «Periodiskajam likumam nedraud iznīcība, bet to sagaida tikai izaugsme un attīstība.»

III nodaļa

ATOMA UZBŪVE. PERIODISKĀ LIKUMA ATTĪSTĪBA

Ilgu laiku zinātnē valdīja uzskats, ka atomi ir nedalāmi, t. i., nesastāv no vienkāršākām daļiņām. Uzskatīja arī, ka atomi ir nemainīgi — dotā elementa atoms nekādos apstākļos nevar pārvērsties par kāda cita elementa atomu.

Tomēr XIX gs. beigās radās vairāki atklājumi, kuri apliecināja, ka atomiem ir komplicēts sastāvs un ka iespējamas to savstarpējas pārvērtības. Pie šādiem atklājumiem pieder pirmām kārtām elektrona atklāšana — 1897. gadā to atklāja angļu fiziķis Dž. Tomsons.

Elektrons ir elementārdaļiņa, kurai piemīt vismazākais dabā eksistējošais negatīvais elektriskais lādiņš ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Elektrona masa ir $9,1095 \cdot 10^{-28}$ g, t. i., gandrīz 2000 reīžu mazāka par ūdeņraža atoma masu. Tika konstatēts, ka elektroni var izdalīties no jebkura elementa — tā, piemēram, tie ir strāvas pārnēsētāji metālos, konstatēti liesmā, kā arī tos emitē daudzas vielas, ja tās karsē, apgaismo vai apstaro ar rentgenstariem. No tā var secināt, ka elektroni ietilpst visu elementu atomos. Taču elektroni ir negatīvi lādēti, bet atomiem nav elektriskā lādiņa — tie ir elektro-neitrāli. Tātad atomos kopā ar elektroniem jābūt arī kaut kādām citām — pozitīvi lādētām daļiņām. Citiem vārdiem, *atomi ir komplicēti veidojumi, kas sastāv no vēl sīkākām struktūrvienībām.*

Svarīga nozīme atoma komplicētā rakstura noteikšanā un tā struktūras atšifrēšanā bija radioaktivitātes atklāšanai un pētīšanai.

20. Radioaktivitāte. Par radioaktivitāti nosauca parādību, ka daži elementi emitē starojumu, kas spēj iziet cauri vielām, jonizēt gaisu, izraisīt fotoplates nomelnēšanu.* So parādību 1896. gadā pirmoreiz novēroja franču fiziķis A. Bekerels, pētīt urāna savienojumus. Drīz vien Marija Kirī-Sklodovska konstatēja, ka radioaktivitāte piemīt arī torija savienojumiem. 1898. gadā viņa kopā ar savu dzīvesbiedru franču fiziķi Pjēru Kirī atklāja urāna rūdu sastāvā divus jaunus radioaktīvos elementus, kurus pēc viņas ierosinājuma nosauca par *poloniju* (no latīņu valodas vārda *Polonia* — Polija) un *rādiiju* (no latīņu valodas vārda *radius* — stars). Izrādījās, ka jaunie elementi ir daudz spēcīgāki radioaktīvā starojuma avoti nekā urāns un torijs.

* Precīzāka radioaktivitātes jēdziena definīcija dota 36. §.



Marija Kirī-Sklodovska
(1867—1934)

Marija Kirī-Sklodovska dzimusi Varšavā 1867. gada 7. novembrī. Jaunībā viņa aktīvi piedalījās revolucionārajā kustībā, strādājot pulciņā, kuru bija organizējuši viņas tēva, matemātikas un fizikas pasniedzēja ģimnāzijā, skolnieki. Pabeigusi universitāti Parīzē, M. Sklodovska kopā ar Pjēru Kirī sāka pētīt radioaktivitāti. Par svarīgiem atklājumiem šajā nozarē viņai piešķīra fizikas zinātņu doktora zinātnisko grādu. Pēc vīra nāves (1906) M. Kirī-Sklodovska turpināja zinātnisko darbību, pētot radioaktīvos elementus. 1910. gadā viņa pirmo reizi ieguva metālisko rādiju. M. Kirī-Sklodovska divas reizes saņēmusi Nobeļa prēmiju (ķīmijā un fizikā). Kopš 1926. gada viņa bija PSRS Zinātņu akadēmijas goda biedre.

Dzīvesbiedru Kirī un angļu fiziķa E. Rezerforda veiktajos pētījumos tika konstatēts, ka radioaktīvais starojums nav viendabīgs — magnētiskā lauka iedarbībā tas sadalās trijos kūļos. Viens no tiem nemaina savu sākotnējo virzienu, bet divi pārējie noliecas uz pretējām pusēm.

Starus, kuri magnētiskajā laukā nenoliecas un kuriem tātad nav elektriskā lādiņa, nosauca par γ stariem. Tas ir elektromagnētiskais starojums, kas līdzīgs rentgenstariem un kam piemīt ļoti liela caurspiešanās spēja.

Pārējo divu kūļu noliekšanās magnētiskajā laukā parāda, ka šie kūļi sastāv no elektriski lādētām daļiņām. Noliekšanās pretējie virzieni savukārt liecina, ka vienā kūlī ietilpst negatīvi lādētas daļiņas (šo starojuma veidu nosauca par β stariem), bet otra kūļa sastāvā (šo starojumu nosauca par α stariem) — daļiņas ar pozitīvu lādiņu. Izrādījās, ka β stari ir ātri joņojošu elektronu plūsma. Tas vēlreiz apstiprināja, ka elektroni ietilpst atomu sastāvā.

Pētot pozitīvi lādētos α starus, noskaidrojās, ka tie sastāv no daļiņām, kuru masa vienāda ar hēlija atoma masu, bet lādiņa absolūtā vērtība vienāda ar divkārtotu elektrona lādiņu. E. Rezerfords eksperimentāli pierādīja, ka šīs daļiņas ir lādēti hēlija atomi. Plānsienu ampulu ar nelielu daudzumu rādija viņš ievietoja lielā mēģenē, no kuras pēc tam izsūknēja gaisu. α starojums izgāja cauri iekšējās ampulas plānajām sienām, bet to aizturēja ārējās mēģenes biežās sienas. Tādējādi α daļiņas palika telpā starp ampulu un mēģeni. Izmantojot spektrālanālizi, šajā telpā konstatēja hēlija klātieni.

Eksperimenta rezultāti izskaidrojami tādējādi, ka rādija atomi radioaktīvās izstarošanas procesā sabrūk, pārvēršoties citu ele-

mentu atomos, — konkrēti hēlija atomos. Vēlāk tika pierādīts, ka cits rādija radioaktīvās sabrukšanas produkts ir elements radons, kuram arī piemīt radioaktivitāte un kurš pieder pie cēlgāzu saimes. Analogus secinājumus ieguva, pētot citus radioaktīvos elementus.

Ernests Rezerfords, viens no ievērojamākiem zinātniekiem radioaktivitātes un atoma uzbūves jomā, dzimis 1871. gada 30. augustā Nelsonā (Jaunzēlandē); viņš strādājis par fizikas profesoru Monreālas universitātē (Kanādā), pēc tam no 1907. gada Mančestrā, bet no 1919. gada Kembridžā un Londonā.

Sākot ar 1900. gadu, E. Rezerfords nodarbojās ar radioaktivitātes parādības pētīšanu. Viņš atklāja trīs staru veidus, ko emitē radioaktīvās vielas, izvirzīja (kopā ar F. Sodī) radioaktīvās sabrukšanas teoriju, pierādīja hēlija rašanos

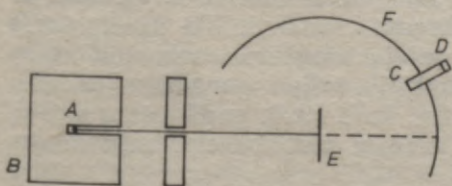
daudzos radioaktīvajos procesos, atklāja atoma kodolu un izveidoja atoma planetāro modeli, tādējādi liekot pamatus mūsdienu teorijai par atoma uzbūvi. 1919. gadā E. Rezerfords pirmoreiz realizēja dažu stabilu elementu mākslīgu pārvēršanu, bombardējot tos ar α daļiņām. 1908. gadā viņš apbalvots ar Nobeļa prēmiju. E. Rezerfords ievēlēts par PSRS Zinātņu akadēmijas goda biedru.

21. Atoma planetārais modelis. Radioaktivitātes pētījumi apstiprināja, ka atomu sastāvs ir komplikēts. Izvirzījās jautājums par atoma uzbūvi, par tā iekšējo struktūru.

Saskaņā ar modeli, kuru 1903. gadā ieteica Dž. Tomsons, atoms sastāv no pozitīva lādiņa, kas vienmērīgi sadalījies pa visu atoma tilpumu, un no elektroniem, kuri svārstās atoma tilpumā. Lai pārbaudītu Dž. Tomsona hipotēzi un precīzāk noteiktu atoma iekšējo uzbūvi, E. Rezerfords veica eksperimentu sēriju, pētot, kā plānas metāla plāksnītes izkliedē α daļiņas. Šāda eksperimenta shēma parādīta 2. attēlā. α starojuma avotu A ievieto svina kubā B , kam izurbts kanāls; tādējādi iespējams iegūt noteiktā virzienā lidojošu α daļiņu plūsmu. Nokļūstot uz ekrāna C , kas pārklāts ar cinka sulfīdu, α daļiņas izraisa tā spīdēšanu, pie tam lupā D var redzēt un saskaitīt atsevišķus uzliesmojumus, kurus uz ekrāna izraisa katra uz tā nokļuvusi α daļiņa. Starp starojuma avotu



Ernests Rezerfords
(1871—1937)



2. att. Iekārta α daļiņu izkliedes novērošanai (shēma).

un ekrānu novietota plāna metāla folija *E*. Pēc uzliesmojumiem uz ekrāna var spriest par α daļiņu izkliedi, t. i., par to novirzīšanos no sākotnējā virziena, izejot cauri metāla slānim.

Izrādās, ka lielākā daļa α daļiņu, izejot cauri folijai, nemaina savu virzienu, lai gan metāla loksnītes biezums atbilst simtiem tūkstošu atomu diametru. Taču zināms skaits α daļiņu tomēr novirzās par nelieliem leņķiem, bet retumis α daļiņas krasi maina kustības virzienu un pat tiek atsviestas atpakaļ, it kā būtu sastpušas savā ceļā masīvu šķērslī. Tādu krasu α daļiņu novirzi iespējams novērot, pārvietojot ekrānu kopā ar lupu pa loku *F*.

No šo eksperimentu rezultātiem izriet, ka metāla atoma ieņemtās telpas lielum lielajā daļā nav smago daļiņu — tur var atrasties tikai elektroni. Taču elektrona masa gandrīz 7500 reizi mazāka par α daļiņas masu, tāpēc sadursme ar elektronu praktiski nevar ietekmēt α daļiņas kustības virzienu. Turpretī α daļiņu krasā novirzīšanās un pat daļiņu atsviešana nozīmē, ka atomā ir kaut kāds smags kodols, kurā koncentrēta gandrīz visa atoma masa. Šis kodols ieņem ļoti mazu tilpumu — tieši tāpēc α daļiņas tik reti ar to saduras — un tam jābūt ar pozitīvu lādiņu, kas tad arī izraisa vienādi lādēto α daļiņu atgrūšanu.

Pamatojoties uz šiem apsvērumiem, E. Rezerfords 1911. gadā ieteica šādu atoma uzbūves shēmu, kura tika nosaukta par atoma planetāro modeli. Atoms sastāv no pozitīvi lādēta kodola, kurā koncentrēta gandrīz visa atoma masa, un ap to riņķojošiem elektroniem. Kodola pozitīvo lādiņu neitralizē elektronu summārais negatīvais lādiņš, tā ka atoms kopumā ir elektroneitrāls. Centrbēdzes spēks, kas rodas, elektroniem riņķojot, līdzsvarojas ar elektrostatisko pievilkšanās spēku, kas darbojas starp elektroniem un pretēji lādēto kodolu. Salīdzinājumā ar visa atoma izmēriem kodola izmēri ir ļoti mazi — atoma diametrs ir lielums, kura kārtā 10^{-8} cm, bet kodola diametrs — lielums, kura kārtā 10^{-13} ... 10^{-12} cm.

Jo lielāks atoma kodola lādiņš, jo spēcīgāk no kodola tiek atgrūsta α daļiņa un jo biežāk sastopami gadījumi, ka α daļiņas, izejot cauri metāla slānim, stipri novirzās no sākotnējā kustības virziena. Tāpēc, pētot α daļiņu izkliedi, iespējams ne vien konstatēt, ka eksistē atoma kodols, bet arī noteikt tā lādiņu. Jau no E. Rezerforda eksperimentiem varēja secināt, ka *kodola lādiņš* (kas izteikts elektrona lādiņa vienībās) *skaitliski ir vienāds ar elementa kārtas skaitli periodiskajā sistēmā*. To apstiprināja H. Mozli, kurš 1913. gadā konstatēja vienkāršu sakarību starp elementa rentgenspektra noteiktu līniju viļņu garumiem un elementa kārtas skaitli, un D. Čedviks, kurš 1920. gadā pēc α daļiņu izkļiedes ar ļoti lielu precizitāti noteica vairāku elementu atoma kodolu lādiņus.

Tika noskaidrots, kāda fizikālā jēga ir elementa kārtas skaitlim periodiskajā sistēmā, un izrādījās, ka *kārtas skaitlis ir elementa svarīgākā konstante, kas raksturo tā atoma kodola pozitīvo lādiņu*.

No tā, ka atoms ir elektroneitrāls, savukārt izriet, ka arī apkārt kodolam riņķojošo elektronu skaits ir vienāds ar elementa kārtas skaitli.

Sis atklājums deva jaunu pamatojumu elementu izvietojumam periodiskajā sistēmā. Līdz ar to izzuda arī šķietamā pretruna Mendeļejeva sistēmā — daži elementi ar lielāku atommasu novietoti pirms elementiem ar mazāku atommasu (telūrs un jods, argons un kālijs, kobalts un niķelis). Izrādījās, ka šajos gadījumos nav nekādas pretrunas, jo elementa vietu sistēmā nosaka atoma kodola lādiņš. Eksperimentāli noteikts, ka telūra atoma kodola lādiņš ir 52, bet joda atoma kodola lādiņš — 53. Tāpēc telūram, lai gan tā atommasa ir lielāka, jāatrodas pirms joda. Tieši tāpat argona un kālija, kā arī niķeļa un kobalta kodolu lādiņi pilnībā atbilst secībai, kādā šie elementi novietoti sistēmā.

Tā tad atoma kodola lādiņš ir tas pamatlielums, no kura atkarīgas elementa īpašības un tā vieta periodiskajā sistēmā. Tāpēc Mendeļejeva periodisko likumu tagad var formulēt šādi.

Elementu un to veidoto vienkāršo un salikto vielu īpašības atrodas periodiskā atkarībā no elementa atomu kodola lādiņa.

Elementu kārtas skaitļu noteikšana pēc to atomu kodolu lādiņiem radīja iespēju noteikt kopējo vietu skaitu periodiskajā sistēmā starp ūdeņradi (kārtas skaitlis 1) un urānu (kārtas skaitlis 92), kas tajā laikā tika uzskatīts par elementu periodiskās sistēmas pēdējo locekli. Kad izveidojās atoma uzbūves teorija, 43., 61., 72., 75., 85. un 87. vieta palika neaizņemta. Tas norādīja, ka iespējama vēl neatklātu elementu eksistence. Un patiesi, 1922. gadā atklāja elementu *hafniju*, kurš aizņēma 72. vietu, bet pēc tam 1925. gadā — *rēniju*, kas ieņēma 75. vietu. Izrādījās, ka elementi, kuriem vajadzētu ieņemt tabulas pārējās četras brīvās vietas, ir radioaktīvi un dabā nav atrasti, taču tos izdevās iegūt mākslīgi. Šo elementu nosaukumi ir šādi: *tehnēcijs* (kārtas skaitlis 43), *prometijs* (kārtas skaitlis 61), *astats* (kārtas skaitlis 85) un *francijs* (kārtas skaitlis 87). Tagad visas periodiskās sistēmas rūtīņas starp ūdeņradi un urānu ir aizņemtas. Taču pati periodiskā sistēma nav pabeigta, par to liecina transurāna (aizurāna) elementu atklāšana (sīkāk tas apskatīts 37. §).

22. Atomspektri. E. Rezerforda izveidotais atoma planetārais modelis bija nozīmīgs sasniegums atoma uzbūves izziņāšanā. Šī modeļa galvenās iezīmes — atomā ir pozitīvi lādēts smags kodols, kuru aptver elektroni, — ir izturējušas laika pārbaudi un apstiprinājušās daudzos eksperimentos. Tomēr Rezerforda modelis dažā ziņā bija pretrunā ar precīzi noteiktiem faktiem. Atzīmēsīm divas šādas pretrunas.

Pirmkārt, Rezerforda teorija nevarēja izskaidrot atoma stabilitāti. Elektronam, kas riņķo apkārt pozitīvi lādētajam kodolam, vajadzētu emitēt elektromagnētisko enerģiju gaismas viļņu veidā analogiski svārstību kustībā esošam elektriskajam lādiņam. Taču, izstarojot gaismu, elektrons zaudētu daļu savas enerģijas, tā

rezultātā tīktu izjaukts līdzsvars starp centrālās spēku, kas saistīts ar elektrona rotāciju, un elektrostatisko pievilksnās spēku starp elektronu un kodolu. Lai atjaunotos līdzsvars, elektronam būtu jāpārvietojas tuvāk kodolam. Tādējādi elektrons, nepārtraukti izstarojot elektromagnētisko enerģiju un pārvietojoties pa spirāli, tuvotos kodolam. Kad šādā veidā būtu izlietota visa elektronam piemītošā enerģija, tam būtu «jānokrīt» uz kodola un atoma eksistence izbeigtos. Šis secinājums ir pretrunā ar atomu reālajām īpašībām. Atomi ir stabili veidojumi, un tie nesabrukdami var eksistēt ārkārtīgi ilgi.

Otrkārt, pamatojoties uz Rezerforda modeli, radās nepareizi secinājumi par atomu spektru raksturu. Atcerēsimies, ka, laižot caur stikla vai kvarca prizmu gaismu, kuru emitē sakarsēta cietā viela vai šķidrums, uz ekrāna, kas novietots aiz prizmas, redzams tā sauktais nepārtrauktais spektrs. Tā redzamā daļa ir krāsaina josla, kurā ir visas varavīksnes krāsas.* Šī parādība izskaidrojama tādējādi, ka starojums, ko emitē sakarsēta cietā viela vai šķidrums, sastāv no visu iespējamo frekvenču elektromagnētiskajiem viļņiem. Dažādas frekvences viļņi, ejot caur prizmu, tiek nevienādi laužti un krīt uz ekrāna dažādām vietām.

Spektra iegūšanai prizmas vietā var lietot arī difrakcijas režģi. Difrakcijas režģis ir stikla plāksnīte, uz kuras virsmas ļoti tuvu cita pie citas ievilkta smalkas paralēlas svītriņas (līdz 1500 svītriņu uz 1 mm). Ejot cauri tādām režģim, gaisma sadalās un veido spektru, kas ir analogisks ar prizmu iegūtajam spektram. Difrakcija, kas raksturīga ikvienai viļņveida kustībai, tad arī ir viens no galvenajiem pierādījumiem, kurš apstiprina, ka gaismai ir viļņu īpašības.

Starojums, kuru emitē sakarsētas cietas vielas vai šķidrums, vienmēr dod nepārtrauktu spektru. Starojums, kuru emitē sakarsētas gāzes un tvaiki, atšķirībā no cietu vielu un šķidrumu emitētā starojuma satur tikai noteikta garuma viļņus. Tāpēc nepārtrauktas krāsainas joslas vietā uz ekrāna parādās vairākas atsevišķas krāsainas līnijas, kuras atdala tumšas atstarpes. Šo līniju skaits un izvietojums atkarīgs no sakarsētās gāzes vai tvaika dabas. Tā, piemēram, kālija tvaiki dod spektru, kas sastāv no trim līnijām — divām sarkanām un vienas violetas; kalcija tvaiku spektrā ir vairākas sarkanas, dzeltenas un zaļas līnijas utt. Tādus spektrus sauc par līniju spektriem. 3. attēlā piemēra veidā parādīts ūdeņraža atoma spektrs redzamās gaismas un tai tuvajā ultravioletā starojuma apgabalā. Faktu, ka katra elementa atomi dod noteiktu, tikai šim elementam raksturīgu spektru, turklāt atbilstošo spektrālīniju intensitāte ir jo lielāka, jo vairāk šī elementa ir ņemtajā paraugā, plaši izmanto vielu un materiālu kvalitatīvā un

* Spektrs sniedzas arī aiz redzamajai gaismai atbilstošo frekvenču robežām — ultravioletā starojuma (augstāku frekvenču) un infrasarkanā starojuma (zemāku frekvenču) apgabalā.

kvantitatīvā sastāva noteikšanai. Šo pētīšanas metodi sauc par spektrālanalīzi.

Kā jau iepriekš minēts, elektronam, kas riņķo ap kodolu, būtu jātuvojas kodolam, nepārtraukti mainot savas kustības ātrumu. Elektrona emitētās gaismas frekvenci nosaka tā griešanās frekvence, tāpēc gaismas frekvencei arī nepārtraukti būtu jāmainās.

Tas nozīmē, ka atoma starojuma spektram vajadzētu būt nepārtrauktam, taču, kā jau minēts, tas neatbilst īstenībai. Tādējādi Rezerforda teorija nespēja izskaidrot ne to, kāpēc eksistē stabili atomi, ne arī to, kāpēc šiem atomiem ir linijspektri.

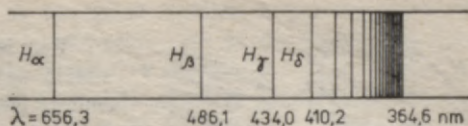
Priekšstatu par atoma uzbūvi būtiski tālāk attīstīja Nīlss Bors, kurš 1913. gadā izvirzīja teoriju, kas saistīja atoma planetāro modeli un gaismas kvantu teoriju.

23. Gaismas kvantu teorija. 1900. gadā M. Planks* parādīja, ka sakarsētas vielas izstarošanas spēju var pareizi kvantitatīvi aprakstīt, tikai pieņemot, ka *starojuma enerģiju vielas emitē un absorbē nevis nepārtraukti, bet gan diskrēti, t. i., pa atsevišķām porcijām — kvantiem.* Katras tādas porcijas enerģiju E ar starojuma frekvenci ν saista sakarība, kuru sauc par **Planka vienādojumu**:

$$E = h\nu$$

Seit proporcionalitātes koeficients h — tā sauktā **Planka konstante** — ir universāla konstante, kas vienāda ar $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s.

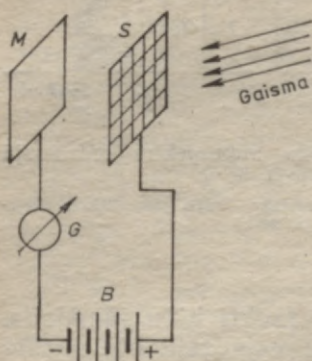
Pats M. Planks ilgu laiku uzskatīja, ka gaismas emisija un absorbcija kvantu veidā ir īpašība, kas piemīt izstarojošām vielām nevis pašam starojumam, kuram varētu būt jebkura lieluma enerģija un kurš tāpēc varētu absorbēties nepārtraukti. Taču 1905. gadā A. Einšteins, analizējot fotoelektriskā efekta parādību, secināja, ka elektromagnētiskā enerģija (starojuma enerģija) eksistē tikai kvantu veidā, tātad starojums ir nedalāmu materiālu «daļiņu» — **fotonu** — plūsma, kuru enerģija aprēķināma pēc Planka vienādojuma.



3. att. Ūdeņraža atomspektrs redzamajā apgabālā (shēma).

(Attēlā doti atsevišķo līniju pieņemtie apzīmējumi un viļņu garumi.)

* Maksis Planks (1858—1947) — izcils vācu fiziķis, Nobela prēmijas laureāts. Galvenie M. Planka darbi veltīti termodinamikai un siltuma starojumam. M. Planka iedibinātajam priekšstatam par enerģijas izstarošanas un absorbcijas kvantu raksturu bija ļoti svarīga nozīme mūsdienu dabaszinātņu attīstībā.



4. att. Iekārta fotoelektriskā efekta novērošanai (shēma): *M* — pārbaudāmā metāla plāksnīte; *S* — metāliskais sietiņš; *B* — pastāvīga elektriskā sprieguma avots; *G* — galvanometrs.

Par fotoelektrisko efektu (fotoefektu) sauc metāla spēju uz tā kritošas gaismas iedarbībā emitēt elektronus. So parādību sīki izpētījis A. Stoļetovs* laikā no 1888. gada līdz 1890. gadam. Fotoelektriskā efekta mērīšanas iekārtas shēma parādīta 4. attēlā. Ja šo iekārtu ievieto vakuumā un uz plāksnītes *M* rada negatīvu potenciālu, tad ķēdē strāva neplūst, jo telpā starp plāksnīti un sietiņu nav lādētu daļiņu, kas spētu radīt elektrisko strāvu. Taču, ja plāksnīti apgaismo no kāda gaismas avota, galvanometrs rāda, ka ķēdē plūst strāva (to sauc par fotostrāvu). So strāvu rada elektroni, kurus gaisma ir izrāvusi no metāla.

Izrādījās, ka, mainot apgaismojuma intensitāti, mainās tikai metāla emitēto elektronu skaits, t. i., fotostrāvas stiprums. Taču nevienam no metāla izlidojušam elektronam maksimālā kinētiskā enerģija nav atkarīga no apgaismojuma intensitātes, bet šo elektronu maksimālā kinētiskā enerģija mainās tikai tad, ja mainās uz metālu kritošās gaismas frekvence. Tieši ar viļņa garuma palielināšanos (t. i., ar frekvences** samazināšanos) metāla emitēto elektronu enerģija samazinās, bet pēc tam, kad sasniegts kāds noteikts, katram metālam raksturīgs viļņa garums, fotoelektriskais efekts izzūd un vairs nav novērojams pat tad, ja apgaismojuma intensitāte ir ļoti augsta. Tā, piemēram, ja nātriju apgaismo ar sarkanu vai oranžu gaismu, fotoelektriskais efekts nav novērojams; elektronu emisija sākas tikai tad, ja gaismas viļņa garums ir mazāks par 590 nm (dzeltenā gaisma); litijam fotoelektriskais efekts novērojams, apgaismojot ar vēl mazāka viļņa garuma gaismu, sākot ar $\lambda=516$ nm (zaļā gaisma), bet elektronu izraušana no platīna redzamās gaismas iedarbībā vispār nav iespējama, elektronu emisija sākas tikai tad, ja platīnu apstaro ar ultravioleto starojumu.

Šis fotoelektriskā efekta īpašības nekādi nav izskaidrojamas no klasiskās gaismas viļņu teorijas viedokļa. Saskaņā ar šo teoriju fotoelektrisko efektu nosaka (konkrētam metālam) tikai enerģijas daudzums, kuru laika vienībā absorbē metāla virsma, bet fotoelektriskais efekts nav atkarīgs no tā staro-

* Aleksandrs Stoļetovs (1839—1896) — izcils krievu fiziķis, Maskavas universitātes profesors. Veicis dzelzs magnētisko īpašību pētījumus, kuriem liela teorētiska un praktiska nozīme. Atklājis fotoelektriskā efekta pamatlukumus, kā arī parādījis, ka iespējama tieša gaismas enerģijas pārvēršana elektriskajā enerģijā. Savos filozofiska rakstura darbos pierādījis, ka viņš ir pārliecināts materialists.

** Atgādinām, ka gaismas viļņa garumu λ un tās frekvenci ν saista sakarība $\lambda\nu=c$, kur c — gaismas ātrums.

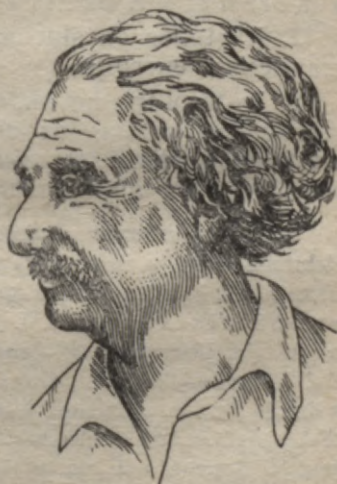
juma veida, kurš krīt uz metālu. Taču šīs pašas īpašības iespējams vienkārši un pārliecinoši izskaidrot, ja uzskata, ka starojums sastāv no atsevišķām porcijām — fotoniem —, kurām piemīt pilnīgi noteikta enerģija.

Patiešām, elektrons metālā saistīts ar metāla atomiem, tāpēc tā izraušanai jāpatērē noteikts enerģijas daudzums. Ja fotonam piemīt vajadzīgais enerģijas daudzums (bet fotona enerģiju nosaka starojuma frekvence!), tad elektrons tiek izrauts un fotoelektriskais efekts ir novērojams. Mijiedarbībā ar metālu fotons savu enerģiju pilnībā atdod elektronam, jo fotons ir nedalāms un nevar sadalīties daļās. Daļa fotona enerģijas tiek izlietota, lai pārtrauktu elektrona saistību ar metālu, bet pārējā enerģija — lai piešķirtu elektronam kinētisko enerģiju, kas nepieciešama tā kustībai. Tāpēc no metāla izrauta elektrona maksimālā kinētiskā enerģija nevar būt lielāka par starpību, kuru iegūst, ja no fotona enerģijas atņem elektrona un metāla atomu saistības enerģiju. Tātad, palielinot fotonu skaitu, kuri laika vienībā krīt uz metāla virsmu (t. i., palielinot apgaismojuma intensitāti), palielinās tikai no metāla izrauto elektronu skaits un līdz ar to pieaug fotostrāva, bet atsevišķu elektronu enerģija nepalielinās. Ja turpretī fotona enerģija ir mazāka par minimālo enerģiju, kāda nepieciešama elektrona izraušanai no metāla, fotoelektriskais efekts nav novērojams, lai arī cik liels skaits fotonu kristu uz metālu, t. i., lai arī cik liela būtu apgaismojuma intensitāte.

A. Einšteina izstrādātā gaismas kvantu teorija spēja izskaidrot ne tikai fotoelektriskā efekta īpašības, bet arī gaismas ķīmiskās iedarbības likumsakarības, cietu vielu siltumkapacitātes atkarību no temperatūras un vairākas citas parādības. Šī teorija izrādījās arī ļoti noderīga, attīstot priekšstatus par atomu un molekulu uzbūvi.

Alberts Einšteins, izcilais fiziķis, dzimis 1879. gada 14. martā Ulmē (Vācijā), kopš 14 gadu vecuma dzīvojis Sveicē. Strādājis par vidusskolas pasniedzēju, patentu biroja ekspertu, no 1909. gada bijis Cīrihes universitātes (Sveicē) profesors, bet no 1914. gada līdz 1933. gadam — Berlīnes universitātes profesors. 1933. gadā, protestēdams pret hitlerisko režīmu, atteicies no Vācijas pavalstniecības un no Prūsijas Zinātņu akadēmijas locekļa nosaukuma. No 1933. gada līdz mūža beigām bijis profesors Fundamentālo pētījumu institūtā Prinstonā (ASV).

1905. gadā A. Einšteins izstrādāja speciālo, bet līdz 1916. gadam — vispārīgo relativitātes teoriju, kura radīja pamatus modernajiem priekšstatiem par telpu, gravitāciju un laiku; veicis nozīmīgus pētījumus gaismas kvantu teorijā; vairāki svarīgi viņa darbi veltīti Brauna kustības teorijai, magnētismam un citiem teorētiskās fizikas jaunākajiem. 1921. gadā apbalvots ar Nobela prēmiju. Kopš 1927. gada — PSRS Zinātņu akadēmijas goda loceklis.



Alberts Einšteins
(1879—1955)

No gaismas kvantu teorijas izriet, ka fotons nespēj dalīties — kā vienots vesels tas iedarbojas uz metāla elektronu, izsitot to no plāksnītes; kā vienots vesels tas reagē arī ar fotoplates gaismjutīgo vielu, noteiktā vietā izraisot tās nomelnēšanu, utt. Sajā ziņā fotons izturas līdzīgi daļiņai, t. i., uzrāda korpuskulu īpašības. Taču fotonam piemīt arī viļņu īpašības — tas izpaužas gaismas izplatīšanās viļņu raksturā, kā arī fotona interferences un difrakcijas spējā. No daļiņām šī termina klasiskajā izpratnē fotons atšķiras ar to, ka nav iespējams norādīt tā precīzu stāvokli telpā, tāpat kā nav iespējams noteikt jebkura viļņa precīzu stāvokli. Taču fotons atšķiras arī no «klasiskā» viļņa — no tā fotons atšķiras ar savu nedalāmību. Apvienojot sevī korpuskulu īpašības un viļņu īpašības, fotons, precīzi runājot, nav ne daļiņa, ne arī vilnis — tam piemīt korpuskulu-viļņu duālisms.

24. Atoma elektronu apvalka uzbūve pēc Bora. Kā jau norādīts, savā teorijā N. Bors pamatojās uz atoma planetāro modeli. Pamatojoties uz gaismas kvantu teorijas tēzi par starojuma diskrēto dabu un uz to, ka atomspektri sastāv no līnijām, viņš secināja, ka elektronu enerģija atomā nevar mainīties nepārtraukti, bet tā mainās lēcienveidā, t. i., diskrēti. Tāpēc atomā iespējami nevis jebkuri elektronu enerģētiskie stāvokļi, bet tikai noteikti «atļautie» stāvokļi. Citiem vārdiem, elektronu enerģētiskie stāvokļi atomā ir kvantēti. Pāreja no viena atļautā stāvokļa citā notiek lēcienveidā, emitējot vai absorbējot elektromagnētiskā starojuma kvantu.

Savas teorijas pamattēzes N. Bors formulēja postulātu (postulāts ir apgalvojums, ko pieņem bez pierādījuma) veidā, kuru saturs īsumā ir šāds.

1. Elektrons var riņķot ap kodolu nevis pa jebkuru orbītu, bet tikai pa dažām noteiktām riņķveida orbītām. Šīs orbītas sauc par stacionārām orbītām.

2. Kustoties pa stacionāru orbītu, elektrons *neizstaro* elektromagnētisko enerģiju.

3. Izstarošana notiek, elektronam lēcienveidā pārejot no vienas stacionāras orbītas uz citu. Turklāt tiek emitēts vai absorbēts elektromagnētiskā starojuma kvants, kura enerģija vienāda ar starpību starp atoma enerģiju beigu stāvoklī un sākuma stāvoklī.

Šim apgalvojumam nepieciešami daži paskaidrojumi. Ap kodolu riņķojošā elektrona enerģija ir atkarīga no orbītas rādiusa. Vismazākā enerģija elektronam ir tad, kad tas atrodas kodolam tuvākajā orbītā (tas ir tā sauktais atoma normālais stāvoklis). Lai elektrons pārietu orbītā, kas atrodas tālāk no kodola, jāpārvar pievilksnās spēki, kuri darbojas starp elektronu un pozitīvi lādēto kodolu; šajā procesā jāpatērē enerģija. Šis process notiek, absorbējot gaismas kvantu. Atbilstoši tam atoma enerģija šādas elektrona pārejas rezultātā palielinās, un atoms pāriet ierosinātā stāvoklī. Elektrona pāreja pretējā virzienā, t. i., no orbītas, kas atrodas tālāk no kodola uz orbītu, kura ir tuvāk tam, saistīta ar atoma enerģijas samazināšanos; atbrīvojušies enerģija izdalās elektromagnētiskā starojuma kvanta veidā. Ja atoma sākuma stāvokļa

enerģiju (elektrons atrodas orbitā, kas ir tālāk no kodola) apzīmē ar E_a , bet atoma beigu stāvokļa enerģiju (elektrons atrodas orbitā, kas ir tuvāk kodolam) — ar E_b , tad izstarotā kvanta enerģiju, elektronam pārejot no vienas orbitas citā, izsaka starpība

$$E = E_a - E_b$$

Nemot vērā Planka vienādojumu

$$E = h\nu$$

iegūst, ka

$$h\nu = E_a - E_b$$

no kurienes

$$\nu = \frac{E_a - E_b}{h}$$

Izmantojot šo vienādojumu, var aprēķināt iespējamās frekvences (vai viļņu garumus) starojumam, kuru spēj emitēt vai absorbēt atoms, t. i., iespējams *aprēķināt* atoma spektru.

Bora postulāti bija krasā pretrunā ar klasiskās fizikas atziņumiem. No klasiskās mehānikas viedokļa elektrons var riņķot pa jebkuru orbitu, bet klasiskā elektrodinamika nepieļauj lādētas daļiņas kustību pa riņķveida orbitu, ja nenotiek izstarošana. Taču šos postulātus attaisnoja lieliskie rezultāti, kurus N. Bors ieguva, aprēķinot ūdeņraža atoma spektru.

Seit jāatzīmē, ka N. Bora darbs parādījās tajā laikā (1913), kad daudzu elementu atomspektri jau bija izpētīti un spektrālanalīzi jau plaši lietoja. Tā, piemēram, izmantojot spektrālanalīzi, bija atklātas cēlgāzes, turklāt hēlijs vispirms tika konstatēts Saules spektrā un tikai vēlāk — uz Zemes. Bija skaidrs, ka atomspektri ir savdabīgas elementu «pases». Taču šo pasu «valoda» vēl palika nesaprotama; bija konstatēti tikai daži empīriski likumi, kuri aprakstīja līniju izvietojumu atomspektros.

Bora teorija ne vien izskaidroja atomspektru fizikālo dabu, uzskatot, ka atomspektri ir rezultāts elektronu pārejai no vienām stacionārām orbitām uz citām, bet arī radīja iespēju aprēķināt atomspektrus. Vienkāršākā atoma — ūdeņraža atoma — spektra aprēķins, kuru veica N. Bors, deva lieliskus rezultātus — aprēķinātais spektrālīniju izvietojums spektra redzamajā daļā precīzi atbilda to patiesajam izvietojumam spektrā (sk. 3. att.). Turklāt izrādījās, ka šīs līnijas atbilst elektrona pārejai no tālākajām orbitām uz otru orbitu, skaitot no kodola.

N. Bors neaprobežojās ar jau zināmu ūdeņraža spektra īpašību izskaidrošanu. Pamatojoties uz savu teoriju, viņš paredzēja tajā laikā vēl nezināmu ūdeņraža spektrālo sēriju eksistenci un izvietojumu. Viņš paredzēja, ka šīs spektrālās sērijas atrodas spektra ultravioletajā apgabalā un infrasarkanajā apgabalā un saistītas ar elektrona pāreju uz kodolam tuvāko orbitu, kā arī ar tā pāreju uz orbitu, kas atrodas no kodola tālāk nekā otrā orbita. Visas šīs



Niļss Bors
(1885—1962)

spektrālās sērijas vēlāk tika eksperimentāli noteiktas un tās pilnīgi atbilda N. Bora aprēķinātajām spektrālajām sērijām.

Ūdeņraža atoma spektra aprēķins bija Bora teorijas izcils panākums.

Niļss Bors, ievērojamais dāņu fiziķis, dzimis 1885. gadā. No 1911. gada līdz 1912. gadam strādājis E. Rezerforda laboratorijā; no 1916. gada bijis Kopenhāģenas universitātes profesors, bet no 1920. gada līdz dzīves beigām vadījis šīs universitātes Teorētiskās fizikas institūtu.

N. Bors — izcila zinātniskās skolas vadītājs teorētiskās fizikas jomā, atoma uzbūves sākotnējās kvantu teorijas (1913—1916) autors, kura bija atoma uzbūves modernās kvantu mehānikas teorijas pirmsākums;

1913. gadā noskaidrojis atbilstības principu, kas pastāv starp klasiskajiem priekšstatiem un kvantu priekšstatiem; veicis arī darbus D. Mendeļejeva periodiskā likuma teorētiskajā izskaidrošanā un atoma kodola teorijā. 1922. gadā apbalvots ar Nobeļa prēmiju. Kopš 1929. gada — PSRS Zinātņu akadēmijas ārzemju loceklis.

Un tomēr Bora teorijas triumfu nevar uzskatīt par pilnīgu. Šajā teorijā bija iekšēja pretruna, kuru ļoti labi apzinājās pats N. Bors, — vienlaikus ar postulātiem, kuri ir pretrunā ar mehānikas un elektrodinamikas likumiem, Bora teorijā izmantoti arī šie likumi, lai aprēķinātu spēkus, kas darbojas uz elektronu atomā. Nenoskaidroti palika arī vairāki jautājumi, kas saistīti ar pašiem postulātiem, piemēram, kur atrodas elektrons laikā, kad tas pāriet no vienas orbītas uz citu. Kā var secināt no relativitātes teorijas, neviens fizikālais process nevar izplatīties ar ātrumu, kas lielāks par gaismas ātrumu. Tāpēc elektrona pāreja uz jaunu orbītu, kas atrodas zināmā attālumā no iepriekšējās orbītas, nenotiek momentāni, bet ilgst zināmu laiku. Šajā laikā elektronam jāatrodas kaut kur starp abām šīm orbītām. Taču tieši tādus starpstāvokļus Bora teorija «aizliedz», jo tā postulē, ka elektrons var atrasties tikai stacionārās orbītās.

Visbeidzot, neraugoties uz to, ka Bora teoriju pilnveidoja vācu fiziķis A. Zommerfelds un citi zinātnieki (tika ņemta vērā iespēja, ka elektrons kustas ne tikai pa riņķveida orbītām, bet arī pa elipstiskām orbītām, kuras dažādi izvietojušās telpā), šī teorija nespēja izskaidrot vairākus svarīgus daudzelektronu atomu un pat ūdeņraža atoma spektrālos raksturojumus. Tā, piemēram, nebija noskaidrojams, kāpēc līniju intensitāte ūdeņraža atomspektrā ir dažāda.

Un tomēr Bora teorija bija svarīgs posms, attīstoties priekšstatiem par atoma uzbūvi. Tāpat kā Planka—Einšteina hipotēze

par gaismas kvantiem (fotoniem), Bora teorija parādīja, ka dabas likumus, kas ir pareizi attiecībā uz lieliem ķermeņiem — makropasaules objektiem, nevar automātiski attiecināt uz niecīgajiem mikropasaules objektiem — atomiem, elektroniem un fotoniem. Tāpēc radās nepieciešamība izstrādāt jaunu fizikas teoriju, kuru varētu izmantot, lai bez pretrunām aprakstītu mikropasaules objektu īpašības un izturēšanos. Turklāt attiecībā uz makropasaules objektiem šīs teorijas secinājumiem vajadzēja atbilst klasiskās mehānikas un elektrodinamikas secinājumiem (tā sauktais atbilstības princips, kuru izvirzīja N. Bors).

So uzdevumu atrisināja mūsu gadsimta divdesmitajos gados — pēc tam, kad bija radusies un attīstījusies jauna teorētiskās fizikas nozare — kvantu mehānika jeb viļņu mehānika.

25. Kvantu mehānikas sākotnējie priekšstatī. Kvantu mehānika izveidojās, attiecinot priekšstatus par fotona korpuskulu-viļņu duālismu uz visiem mikropasaules objektiem un vispirms jau uz elektroniem.

Fotonam piemītošās korpuskulu īpašības izsaka Planka vienādojums

$$E = h\nu$$

Saskaņā ar šo vienādojumu fotons ir nedalāms un eksistē diskrēta veidojuma formā. Turpretī fotonam raksturīgās viļņu īpašības izsaka vienādojums

$$\lambda\nu = c$$

kas saista elektromagnētiskās svārstības viļņa garumu λ ar tās frekvenci ν un izplatīšanās ātrumu c . Izmantojot šeit jēdzienu par viļņa garumu, uzskata, ka fotonam piemīt viļņu īpašības.

No šiem vienādojumiem iegūst sakarību, kas saista lielumu E , kurš raksturo fotonam piemītošās korpuskulu īpašības, ar lielumu λ , kas raksturo viļņu īpašības:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Taču fotonam, kura enerģija E , saskaņā ar Einšteina vienādojumu (sk. 4. §) ir arī kaut kāda masa m :

$$E = mc^2$$

No diviem iepriekšējiem vienādojumiem izriet, ka

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

no kurienes

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Ķermeņa masas un tā ātruma reizinājumu sauc par ķermeņa kustības daudzumu jeb tā impulsu. Apzīmējot fotona impulsu ar p , galarezultātā iegūst, ka

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Vēlreiz jāuzsver, ka šis vienādojums iegūts, pamatojoties uz to, ka fotonam piemīt kā viļņu īpašības, tā arī korpuskulu īpašības.

1924. gadā L. Debroļji* izteica domu, ka korpuskulu-viļņu dualisms piemīt ne tikai fotonam, bet arī elektronam. Tāpēc elektronam jāuzrāda viļņu īpašības, un tam, tāpat kā fotonam, piemērojams iepriekšējais vienādojums, kuru bieži sauc par Debroļji vienādojumu. Tātad elektronam, kura masa m un ātrums v , var uzrakstīt šādu vienādojumu:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

L. Debroļji pieņēmus, ka elektronam piemīt viļņu īpašības, eksperimentāli apstiprinājās jau 1927. gadā, kad K. Devisons un L. Džermers ASV, Dž. Tomsons Anglijā un P. Tartakovskis Padomju Savienībā neatkarīgi cits no cita konstatēja, ka, elektronu kūlim krītot uz difrakcijas režģi (par difrakcijas režģi izmantoja metālu kristālus), novērojama tāda pati difrakcijas aina, kāda vērojama, ja uz metāla kristālrežģi krīt rentgenstaru kūlis. Sajos eksperimentos elektrons izturējās kā vilnis, kura garums precīzi atbilda pēc Debroļji vienādojuma aprēķinātajam viļņa garumam. Tagad daudzi eksperimenti ir apstiprinājuši, ka elektroniem piemīt viļņu īpašības, un to plaši izmanto elektronogrāfijā — vielu struktūras pētīšanas metodē, kura pamatojas uz elektronu difrakciju.

Izrādījies arī, ka Debroļji vienādojums ir pareizs ne tikai attiecībā uz elektroniem un fotoniem, bet arī attiecībā uz jebkurām citām mikrodaļiņām (piemēram, vielu struktūras noteikšanai izmanto neitronu difrakcijas parādību; par šīm elementārdaļiņām sk. 35. §).

No šī apgalvojuma izriet, ka makropasaules objektiem reizē ar korpuskulārajām īpašībām jāpiemīt arī viļņu īpašībām, jo tie sastāv no mikrodaļiņām. Sajā sakarībā var rasties jautājums, kāpēc tad nekādi neizpaužas mums apkārt esošajiem ķermeņiem piemītošās viļņu īpašības. Tas izskaidrojams tādējādi, ka kustošam ķermeņim, kuram ir liela masa, atbilst ārkārtīgi mazs viļņa garums,

* Luijs Debroļji (dz. 1892. g.) — franču fiziķis, autors hipotēzei par to, ka matērijai piemīt viļņu īpašības; šī hipotēze ir kvantu mehānikas pamatā. Veicis darbus arī elektronu teorijā, atoma kodola uzbūvē un elektromagnētisko viļņu izplatīšanās teorijā. 1929. gadā apbalvots ar Nobela prēmiju, kopš 1958. gada — PSRS Zinātņu akadēmijas ārzemju loceklis.

jo vienādojumā $\lambda = \frac{h}{mv}$ ķermeņa masa ietilpst saucējā. Pat puteklītim, kura masa 0,01 mg un kustības ātrums 1 mm/s, viļņa garums ir aptuveni 10^{-21} cm. Tātad tādām puteklītim viļņu īpašības varētu izpausties, piemēram, mijiedarbībā ar difrakcijas režģi, kura spraugu platuma kārtā ir aptuveni 10^{-21} cm. Taču šāds spraugu platums ir daudz mazāks par atoma izmēriem (10^{-8} cm) un pat par atoma kodola izmēriem ($10^{-12} \dots 10^{-13}$ cm), tāpēc mijiedarbībā ar reāliem objektiem puteklītim viļņu īpašības nekādi nevar izpausties. Starp citu, elektronam, kura masa $9 \cdot 10^{-28}$ g un kurš kustas ar ātrumu 1000 km/s, atbilst viļņa garums $7,3 \cdot 10^{-8}$ cm; tāda viļņa difrakcija novērojama, elektroniem mijiedarbojoties ar atomiem kristālos.

Tātad *elektronam*, tāpat kā fotonam, *piemīt korpuskulu-viļņu duālisms*. Elektronam korpuskulu īpašības izpaužas tā spējā darboties tikai veselā nedalītā veidā. Viļņu īpašības elektronam izpaužas tā kustības īpatnībās, kā arī elektronu difrakcijā un interferencē.

Tādējādi elektrons ir ļoti komplicēts materiāls veidojums. Jau 1907. gadā, attīstot tēzi par dabas izziņas procesa bezgalību, V. I. Ļeņins rakstīja: «Elektrons ir tikpat neizsmeļams kā atoms»*. Laiks ir pierādījis šī apgalvojuma pareizību. Cilvēka prāts ir iekļuvis atoma iekšējās uzbūves noslēpumos, mūsu priekšstati par elektrona dabu ir kļuvuši daudz plašāki. Nav šaubu, ka zinātnes tālākā attīstība atklās vēl dziļākus mikropasaules objektu noslēpumus, vēl sarežģītākas to īpašības.

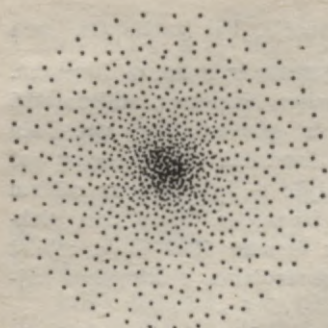
26. Viļņu funkcija. Pamatojoties uz priekšstatu par elektronam piemītošām viļņu īpašībām, E. Šrēdingers** 1925. gadā izteica domu, ka atomā riņķojoša elektrona stāvokļa aprakstīšanai var izmantot fizikā pazīstamo elektromagnētiskā stāvviļņa vienādojumu. Ievietojis šajā vienādojumā viļņa garuma vietā tā izteiksmi no Debroljī vienādojuma ($\lambda = \frac{h}{mv}$), E. Šrēdingers ieguva jaunu vienādojumu, kas saista elektrona enerģiju ar telpiskām koordinātām un ar tā saukto viļņu funkciju ψ , kura šajā vienādojumā atbilst trīsdimensiju viļņu procesa amplitūdai.***

Elektrona stāvokļa raksturošanā sevišķi svarīga nozīme ir viļņu funkcijai ψ . Tāpat kā jebkurai viļņu procesa amplitūdai, tai var būt kā pozitīvas, tā arī negatīvas vērtības. Taču lielums ψ^2 vienmēr ir pozitīvs. Turklāt tam piemīt vērtīga īpašība — jo lielāka ir ψ^2 vērtība kādā telpas apgabalā, jo lielāka ir *varbūtība*,

* Ļeņins V. I. Raksti, 14. sēj., R., 1950, 244. lpp.

** Ervins Šrēdingers (1887—1961) — austriešu fiziķis, viens no kvantu mehānikas pamatlicējiem. 1933. gadā apbalvots ar Nobeļa prēmiju; no 1934. gada — PSRS Zinātņu akadēmijas ārzemju loceklis.

*** Matemātiskās sarežģītības dēļ Šrēdingera vienādojums šeit nav dots. Šis vienādojums un tā atrisināšanas metodes apskatītas fizikas un fizikālās ķīmijasursos.



5. att. Ūdeņraža atoma elektrona mākonis.

ka šeit izpaudīsies elektrona darbība, t. i., ka kaut kādā fizikālā procesā tiks konstatēta elektrona eksistence.

Precīzāks ir šāds apgalvojums: *elektrona atrašanās varbūtību kādā mazā tilpumā ΔV izsaka reizinājums $\psi^2 \Delta V$. Tādā veidā pats lielums ψ^2 izsaka elektrona atrašanās varbūtības blīvumu atbilstošajā telpas apgabalā.**

Lai noskaidrotu viļņu funkcijas kvadrāta fizikālo jēgu, apskatīsim 5. attēlu, kurā parādīta zināma telpas daļa ap ūdeņraža atoma kodolu. Punktu izvietojuma blīvums 5. attēlā ir proporcionāls ψ^2 vērtībai atbilstošajā vietā — jo lielāka ir ψ^2 vērtība, jo biežāk izvietoti punkti. Ja elektronam būtu materiāla punkta īpašības, tad 5. attēlu varētu iegūt, daudzkārt novērojot ūdeņraža atomu un katru reizi atzīmējot elektrona atrašanās vietu, — punktu izvietojuma blīvums attēlā būtu jo lielāks, jo biežāk elektrons atrastos atbilstošajā telpas apgabalā vai, citiem vārdiem, jo lielāka ir tā atrašanās varbūtība šajā apgabalā.

Taču, kā zināms, priekšstats par elektronu kā par materiālu punktu neatbilst tā patiesajai fizikālajai dabai. Tāpēc 5. attēlu pareizāk ir uzskatīt par elektrona shematisku attēlojumu, kurā elektrons «izplūdis» pa visu atoma tilpumu tā sauktā *elektrona mākoņa* veidā, — jo blīvāks ir punktu izvietojums kādā vietā, jo lielāks šajā vietā elektrona mākoņa blīvums. Citiem vārdiem, *elektrona mākoņa blīvums proporcionāls viļņu funkcijas kvadrātam.*

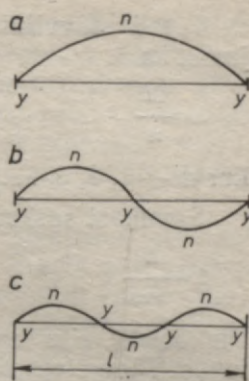
Priekšstats par elektrona stāvokli kā par zināmu elektriska lādiņa mākonī ir ļoti ērts un labi parāda, kādas ir elektrona izturēšanās galvenās īpatnības atomos un molekulās, tāpēc turpmākajā izklāstā tas bieži izmantots. Taču jāievēro, ka elektrona mākonim nav noteiktu, asi konturētu robežu — pat lielā attālumā no kodola pastāv zināma elektrona atrašanās varbūtība, lai gan tā ir ļoti maza. Tāpēc ar terminu elektrona mākonis nosacīti apzīmēsim kodolam tuvākās telpas apgabalu, kurā koncentrējusies elektrona lādiņa un masas lielākā daļa (piemēram, 90%). Precīzāka šī telpas apgabala definīcija dota 75. lappusē.

27. Elektrona enerģētiskais stāvoklis atomā. Elektronam, uz kuru darbojas kodola pievilksnās spēki, Šrēdingera vienādojums ir atrisināms nevis ar jebkurām enerģijas vērtībām, bet tikai ar noteiktām enerģijas vērtībām. Tādējādi elektrona enerģētisko stā-

* Lai izprastu jēdzienu «varbūtības blīvums», var izmantot šādu analogiju: varbūtība saistīta ar varbūtības blīvumu ψ^2 tāpat, kā ķermeņa, kurš ieņem tilpumu ΔV , masa m saistīta ar šī ķermeņa blīvumu ρ ($m = \rho \Delta V$).

vokļu kvantiskais raksturs (t. i., pirmais Bora postulāts) ir elektronam piemītošo viļņu īpašību sekas un tāpēc nav nepieciešami īpaši postulāti.

Lai labāk izprast šo apgalvojumu, aplūkosim vienkāršotu atoma modeli — «viendimensijas» atomu, kurā elektrons var svārstīties tikai starp galējiem stāvokļiem. Uzskatīsim arī, ka elektrons var atrasties tikai atoma iekšienē — tas nevar iziet aiz atoma robežām. Kā zināms, elektrona stāvokļi atomā raksturo zināms vilnis («Debroļjī vilnis»). Taču nebūtu pareizi iedomāties, ka šis vilnis izplatās tāpat kā vilnis, kas veidojas uz ūdens virsmas, ja ūdenī iemet akmeni. Ūdenī vilnis neierobežoti attālinās no vietas, kur tas radies, un pakāpeniski izzūd; tam nepiemīt stabilitāte laikā, turpretī elektrons atomā ir stabils. Tāpēc pareizāka ir analogija starp elektrona stāvokli atomā un skanošas stīgas stāvokli, kurā veidojas tā sauktie *s t ā v v i l ņ i*.



6. att. Stāvviļņi stīgā.

6. attēlā shematiski parādīti stāvviļņi, kas rodas stīgā, kura svārstās un kuras gali nostiprināti. Punktos, kuri apzīmēti ar burtu *n*, rodas blīzumi — šeit svārstību amplitūda ir maksimāla. Punktos *y* stīga nesvārstās — tie ir mezgli, kuros svārstību amplitūda vienāda ar nulli. Punktos, kas atrodas starp mezgliem un blīzumiem, svārstību amplitūdai ir starpvērtības. Tā kā stīgas gali ir nostiprināti, tajos noteikti veidojas mezgli. Atšķirībā no parastajiem skrejviļņiem stāvviļņi nepārvietojas telpā un nepārnēs enerģiju, tā tikai pāriet no viena stīgas punkta citā. Labi redzams (6. att.), ka stīgā, kuras gali nostiprināti, stāvvilnim nevar būt jebkurš garums, bet tikai tāds, lai visā stīgas garumā ietilptu vesels skaits pusviļņu — viens pusvilnis (6. att. a), divi pusviļņi (6. att. b), trīs pusviļņi (6. att. c) utt.

Aplūkojamā viendimensijas atoma modelī Debroļjī vilnim arī jābūt stāvvilnim — tas izriet no apstākļa, ka elektrons nevar iziet ārpus atoma robežām un tāvad uz atoma robežām viļņa funkcijai ψ (t. i., viļņa amplitūdai) jākļūst vienāda ar nulli. Tāpēc 6. attēlu var uzlūkot par viendimensijas atoma modeli ar Debroļjī stāvviļņiem, kuri var veidoties šajā atomā.

Ja viendimensijas atoma garums ir *l*, tad 6. attēlā aplūkotojiem gadījumiem *a*, *b* un *c* atbilstošais Debroļjī viļņa garums izsakāms šādi:

$$\lambda_1 = 2l = \frac{2l}{1}$$

$$\lambda_2 = l = \frac{2l}{2}$$

$$\lambda_3 = \frac{2l}{3}$$

Tātad stāvvilnis var veidoties tikai tad, ja ievērots nosacījums, ka

$$\lambda = \frac{2l}{n}$$

kur $n = 1, 2, 3, \dots$, t. i., vesels skaitlis.

Savukārt saskaņā ar Debrolji vienādojumu

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Pielīdzinot abu iepriekšējo vienādojumu labās puses vienu otrai, iegūst šādu elektrona ātruma v izteiksmi:

$$v = \frac{h}{2ml} n$$

Ja ir zināms elektrona ātrums v , iespējams aprēķināt tā kinētisko enerģiju E :

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{h^2}{8ml^2} n^2$$

Tā kā n ir vesels skaitlis, tad iegūtā izteiksme parāda, ka viendimensijas atomā elektrona enerģijai nevar būt patvaļīga vērtība: ja $n=1$, elektrona enerģija vienāda ar daļas $\frac{h^2}{8ml^2}$ vērtību, ja $n=2$, tā ir četras reizes lielāka, ja $n=3$, tā ir deviņas reizes lielāka utt. Tādējādi viendimensijas atoma gadījumā elektronam piemītošās viļņu īpašības, kuras izsaka Debrolji vienādojums, patiešām ir elektrona enerģētisko stāvokļu kvantiskā rakstura sekas. Turklāt pieļaujamos elektrona enerģijas līmeņus nosaka vesela skaitļa n — tā sauktā kvantu skaitļa — vērtības.

Protams, iegūtā elektrona enerģijas izteiksme attiecas uz vienkāršotu atoma modeli. Taču, arī atrisinot Šrēdingera vienādojumu reālam atomam, jāsecina, ka elektrona enerģētiskajam stāvoklim atomā ir kvantisks raksturs.

Viendimensijas atoma modelis ļauj izprast, kāpēc elektrons, kas atomā atrodas stacionārā stāvoklī, neizstaro elektromagnētisko enerģiju (otrais Bora teorijas postulāts). Saskaņā ar Bora—Rezerforda modeli elektrons atomā atrodas nepārtrauktā pātrinātā kustībā, t. i., elektrons visu laiku maina savu stāvokli; saskaņā ar elektrodinamikas prasībām elektronam šādos apstākļos jāizstaro enerģija. Viendimensijas atoma modeli stacionāro stāvokli raksturo Debrolji stāvviļņa veidošanās; kamēr šī viļņa garums ir konstants, nemainās arī elektrona stāvoklis, tāpēc nav arī jānotiek nekādai izstarošanai.

Kļūst skaidrs arī jautājums par elektrona stāvokli, tam pārejot no viena stacionāra stāvokļa citā (pēc Bora terminoloģijas — no vienas stacionāras orbītas citā). Ja, piemēram, elektrons no stā-

vokļa, kas atbilst 6. attēlam *a*, pāriet stāvokli, kas atbilst 6. attēlam *b*, tad šīs pārejas laikā Debrolji viļņa garumam ir mainīga vērtība, kura neatbilst stāvviļņa veidošanās nosacījumam. Tieši tāpēc elektrona stāvoklis šajā laika sprīdī ir nestabils; tas mainās tik ilgi, līdz Debrolji viļņa garums atkal atbilst stāvviļņa veidošanās nosacījumam, t. i., līdz elektrons ir ieņēmis jaunu stacionāru stāvokli.

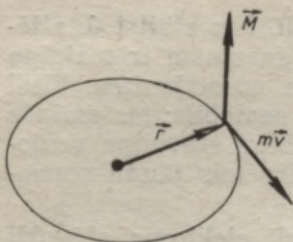
Vienkāršotā, viendimensijas atoma modelī elektrona stāvokli attiecībā pret kodolu nosaka viena koordināta, bet tā enerģētisko stāvokli — viena kvantu skaitļa vērtība. Divdimensiju (plakniskā) atoma modelī elektrona stāvokli attiecībā pret kodolu nosaka divas koordinātas; atbilstoši tam elektrona enerģētisko stāvokli raksturo divu kvantu skaitļu vērtības. Analogiski tam trīsdimensiju (telpiskā) atoma modelī elektrona enerģētisko stāvokli raksturo triju kvantu skaitļu vērtības. Visbeidzot, reālos atomos ietilpstošu elektronu īpašību pētījumi rāda, ka elektronam piemīt vēl viens kvantēts fizikāls raksturlielums (tā sauktais *spīns*, sk. 30. §), kas nav saistīts ar elektrona telpisko stāvokli. Tādējādi, lai pilnīgi aprakstītu elektrona stāvokli reālā atomā, nepieciešamas četru kvantu skaitļu vērtības.

28. Galvenais kvantu skaitlis. Tātad viendimensijas atoma modelī elektrona enerģijai var būt tikai noteiktas vērtības, citiem vārdiem, tā ir *kvantēta*. Reālā atomā arī elektrona enerģija ir kvantēts lielums. Elektrona iespējamās enerģētiskās stāvokļus atomā nosaka galvenais kvantu skaitlis *n*, kuram var būt pozitīvas veselu skaitļu vērtības: 1, 2, 3, ... utt. Vismazākā enerģija elektronam ir tad, ja $n=1$; *n* vērtībai palielinoties, elektrona enerģija pieaug. Tāpēc elektrona stāvokli, kuru raksturo noteikta galvenā kvantu skaitļa vērtība, parasti sauc par elektrona enerģijas līmeni atomā, — ja $n=1$, elektrons atrodas pirmajā enerģijas līmenī, ja $n=2$, tad otrajā enerģijas līmenī utt.

Galvenais kvantu skaitlis nosaka arī *elektrona mākoņa izmērus*. Lai palielinātu elektrona mākoņa izmērus, daļa šī mākoņa jāpārvieto tālāk no kodola. To kavē elektrona un kodola elektrostatiskie pievilksnās spēki, kuru pārvarēšanai jāpatērē enerģija. Tāpēc lielākiem elektrona mākoņa izmēriem atbilst lielāka elektrona enerģija atomā un tātad arī lielākas galvenā kvantu skaitļa *n* vērtības. Turpretī tādi elektroni, kuriem raksturīga viena un tā pati galvenā kvantu skaitļa vērtība, atomā veido aptuveni vienāda izmēra elektronu mākoņus. Tāpēc var teikt, ka atomā eksistē elektronu čaulas, kurām atbilst noteiktas galvenā kvantu skaitļa vērtības.

Elektronu enerģijas līmeņiem atomā (t. i., elektronu čaulām), kuriem atbilst dažādas *n* vērtības, pieņemti šādi apzīmējumi ar burtiem

Galvenais kvantu skaitlis <i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7
Enerģijas līmeņa apzīmējums	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>



7. att. Kustības daudzuma orbitālais moments.

29. Orbitālais kvantu skaitlis. Elektronu mākoņu formas. Ne tikai elektrona enerģijai atomā (un ar to saistītajam elektrona mākoņa izmēram) var būt vieniņi noteiktas vērtības. Arī elektrona mākoņa forma nevar būt patvaļīga. Šo formu nosaka orbitālais kvantu skaitlis l (to sauc arī par blakus kvantu skaitli jeb azimutālo kvantu skaitli), kura vērtības var būt veseli skaitļi no 0 līdz $n-1$, kur n — galvenais kvantu skaitlis. Dažādām n vērtībām at-

bilst dažāds skaits iespējamo l vērtību. Tā, piemēram, ja $n=1$, iespējama tikai viena orbitālā kvantu skaitļa vērtība — nulle ($l=0$), ja $n=2$, l var būt 0 vai 1, ja $n=3$, iespējamās l vērtības ir 0, 1 un 2; vispār katrai galvenā kvantu skaitļa n vērtībai atbilst n dažādas iespējamās orbitālā kvantu skaitļa vērtības.

Secinājums, ka atomu elektronu mākoņiem nevar būt patvaļīgas formas, izriet no orbitālā kvantu skaitļa l fizikālās jēgas. Tieši šis skaitlis nosaka elektrona kustības daudzuma orbitālā momenta vērtību. Šis lielums, tāpat kā enerģija, ir kvantēts fizikālais raksturlielums, kas raksturo elektrona stāvokli atomā.

Atgādinām, ka par kustības daudzuma orbitālo momentu \vec{M} daļiņai, kura kustas apkārt rotācijas centram pa kādu orbītu, sauc reizinājumu \vec{mvr} , kur m — daļiņas masa, \vec{v} — tās ātrums, \vec{r} — rādiusvektors, kas savieno rotācijas centru ar daļiņu (7. att.). Jāuzsver, ka \vec{M} ir vektorālais lielums; šī vektora virziens ir perpendikulārs plaknei, kurā atrodas vektori \vec{v} un \vec{r} .

Noteiktai elektrona mākoņa formai atbilst pilnīgi noteikta elektrona kustības daudzuma orbitālā momenta \vec{M} vērtība. Taču, tā kā \vec{M} var pieņemt tikai diskrētas vērtības, kuras nosaka orbitālais kvantu skaitlis l , tad arī elektronu mākoņu formas nevar būt patvaļīgas — katrai iespējamai l vērtībai atbilst pilnīgi noteikta elektrona mākoņa forma.

Kā zināms, elektrona enerģija atomā ir atkarīga no galvenā kvantu skaitļa n . Udeņražā atomā elektrona enerģiju pilnīgi nosaka n vērtība. Taču daudzelektronu atomos elektrona enerģija ir atkarīga arī no orbitālā kvantu skaitļa l vērtības; šis atkarības cēloņi apskatīti 31. §. Tāpēc elektrona stāvokli, kuru raksturo dažādas l vērtības, sauc par elektrona enerģijas apakšlīmeņiem atomā. Ar burtiem šos apakšlīmeņus apzīmē šādi.

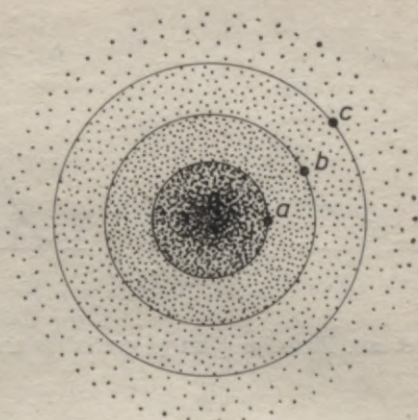
Orbitālais kvantu skaitlis l	0	1	2	3
Enerģijas apakšlīmeņa apzīmējums	s	p	d	f

Atbilstoši šiem apzīmējumiem runā par s apakšlīmeni, p apakšlīmeni utt. Elektronus, kuriem raksturīgas blakus kvantu skaitļa vērtības 0, 1, 2 un 3, sauc attiecīgi par s elektroniem, p elektroniem, d elektroniem un f elektroniem. Ja galvenā kvantu skaitļa vērtība nemainās, vismazākā enerģija ir s elektroniem, tad p , d un f elektroniem.

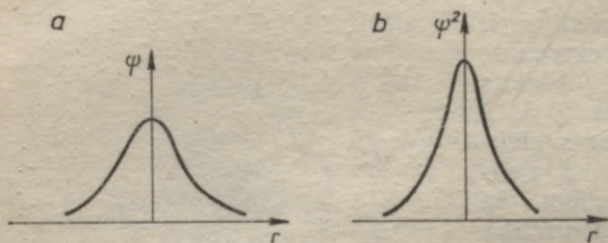
Elektrona stāvokli atomā, kurš atbilst noteiktām n un l vērtībām, pieraksta šādi: vispirms ar ciparu norāda galvenā kvantu skaitļa vērtību, bet pēc tam ar burtu — orbitālā kvantu skaitļa vērtību. Tā, piemēram, apzīmējums $2p$ attiecas uz elektronu, kuram $n=2$ un $l=1$, bet apzīmējums $3d$ — uz elektronu, kuram $n=3$ un $l=2$.

Elektrona mākonim telpā nav asi konturētu robežu. Tāpēc jāprecizē jēdziens par tā izmēriem un formu. Par piemēru izmantosim $1s$ elektrona mākonī udeņraža atomā (8. att.). Punktā a , kas atrodas zināmā attālumā no kodola, elektrona mākoņa blīvumu nosaka viļņu funkcijas kvadrāts ψ_a^2 . Caur punktu a novelkam virsmu, kas atbilst elektrona blīvumam un savieno punktus, kuros elektrona mākoņa blīvumu raksturo tā pati ψ_a^2 vērtība. $1s$ elektrona gadījumā tāda virsma ir sfēra, kuras iekšienē ieslēgta zināma daļa elektrona mākoņa (8. attēlā šīs sfēras šķēlums ar attēla plakni parādīts ar riņķa līniju, kas iet caur punktu a). Tagad izvēlamies punktu b , kas atrodas tālāk no kodola, un tāpat novelkam caur to virsmu, kas vienāda ar elektrona blīvumu. Sai virsmai arī ir sfēriska forma, bet šī virsma ietver lielāku elektrona mākoņa daļu nekā sfēra a . Visbeidzot, pieņemsim, ka virsma, kas novilkta caur kādu punktu c un vienāda ar elektrona blīvumu, ietver sevī elektrona mākoņa lielāko daļu; parasti šo virsmu novelk tā, lai tā ietvertu 90% elektrona lādiņa un masas. Tādu virsmu sauc par robežvirsmu, un tieši tās formu un izmērus uzskata par elektrona mākoņa formu un izmēriem. $1s$ elektronam elektrona mākoņa robežvirsma ir sfēra, taču p un d elektroniem elektronu mākoņu robežvirsmām ir sarežģītāka forma (sk. turpmāk).

9. attēlā parādītas $1s$ elektronam atbilstošās viļņu funkcijas ψ vērtības (9. att. a) un tās kvadrāta ψ^2 vērtības (9. att. b) atkarībā no attāluma r , kādā elektrons atrodas no kodola. Attēlotās līknes nav atkarīgas no virziena, kurā atlikts mērāmais attālums r ; tas nozīmē, ka $1s$ elektrona mākonim piemīt sfēriskā simetrija,



8. att. Elektrona mākoņa izmēri un forma.



9. att. Funkciju ψ un ψ^2 grafiki 1s elektronam.



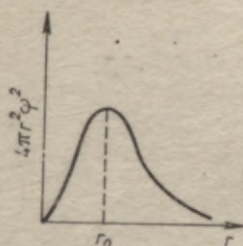
10. att. 1s elektrona veidots elektronu mākonis.

t. i., šī elektrona mākoņa forma ir lode. Līkne 9. attēlā *a* atrodas vienā attāluma ass (ordinātu ass) pusē. No tā var secināt, ka 1s elektrona viļņu funkcijai ir pastāvīga zīme; pieņemsim, ka tā ir pozitīva.

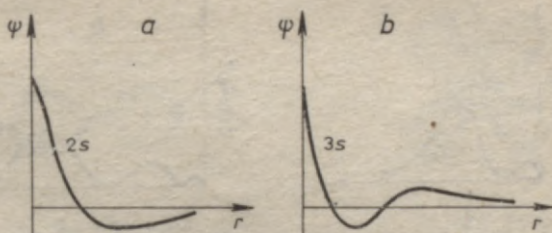
No 9. attēla *b* redzams arī, ka, palielinoties elektrona attālumam no kodola, lielums ψ^2 monotoni samazinās. Tas nozīmē, ka, palielinoties attālumam no kodola, 1s elektronam elektrona mākoņa blīvums samazinās; šī slēdziena ilustrēšanai izmantojams 5. attēls.

Taču tas nenozīmē, ka, palielinoties r , monotoni samazinās arī 1s elektrona atrašanās varbūtība. 10. attēlā izdalīts plāns slānis, kas atrodas starp sfērām, kuru rādiusi ir r un $r + \Delta r$, kur Δr — kaut kāds mazs lielums. Palielinoties r , elektrona mākoņa blīvums aplūkojamā sfēriskā slānī samazinās; taču vienlaikus palielinās šī slāņa tilpums, kas vienāds ar $4\pi r^2 \Delta r$. Kā norādīts 26. §, elektrona atrašanās varbūtību mazā tilpumā ΔV izsaka reizinājums $\psi^2 \Delta V$. Aplūkojamā gadījumā $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$; tātad elektrona atrašanās varbūtība sfēriskajā slānī, kas atrodas starp sfērām, kuru rādiusi ir r un $r + \Delta r$, proporcionāla lielumam $4\pi r^2 \psi^2$. Šajā reizinājumā, palielinoties r , palielinās reizinātājs $4\pi r^2$, bet reizinātājs ψ^2 samazinās. Ja r vērtības ir mazas, lielums $4\pi r^2$ pieaug ātrāk, nekā samazinās ψ^2 ; ja r vērtības lielas, lielums $4\pi r^2$ pieaug lēnāk, nekā samazinās ψ^2 . Tāpēc reizinājums $4\pi r^2 \psi^2$, kas raksturo varbūtību, ka elektrons var atrasties attālumā r no kodola, palielinoties r , iet caur maksimumu.

Reizinājuma $4\pi r^2 \psi^2$ atkarība no r 1s elektronam parādīta 11. attēlā (līdzīgus grafikus sauc par elektrona atrašanās varbūtības rādīālā sadalījuma grafikiem). Kā redzams 11. attēlā, varbūtība, ka 1s elektrons var atrasties nelielos attālos no kodola, tuva nullei, jo r ir mazs. Niecīga ir arī varbūtība, ka elektrons var atrasties ļoti lielā attālumā no kodola, — šajā gadījumā nullei tuvojas reizinātājs ψ^2 (sk. 9. att. *b*). Kaut kādā attālumā



11. att. Varbūtības radiālā sadalījuma grafiks 1s elektronam.

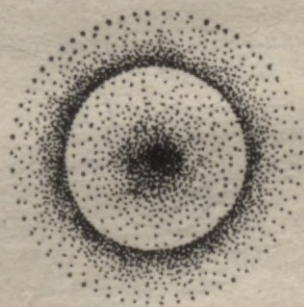


12. att. Viļņu funkciju grafiki 2s elektronam (a) un 3s elektronam (b).

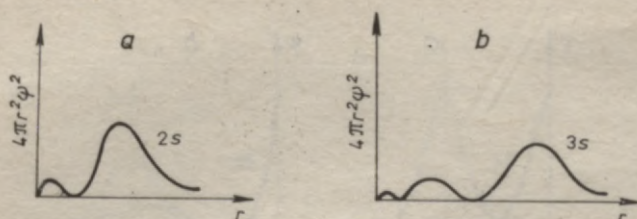
no kodola, kurš vienāds ar r_0 , elektrona atrašanās varbūtībai ir maksimālā vērtība. Udeņraža atomam šis attālums vienāds ar 0,053 nm; tas sakrīt ar N. Bora aprēķinātās kodolam tuvākās elektrona orbītas rādiusa vērtību. Taču šī lieluma traktējums no Bora teorijas viedokļa un no kvantu mehānikas viedokļa ir atšķirīgs. Saskaņā ar Bora teoriju elektrons udeņraža atomā atrodas 0,053 nm attālumā no kodola, bet no kvantu mehānikas viedokļa šim attālumam atbilst tikai elektrona atrašanās *maksimālā varbūtība*.

Otrās, trešās un turpmāko čaulu s elektronu mākoņiem, tāpat kā 1s elektrona mākonim, piemīt sfēriskā simetrija, t. i., šiem elektronu mākoņiem raksturīga lodveida forma. Taču šajos gadījumos, palielinoties attālumam no kodola, viļņu funkcija mainās sarežģītākā veidā. Kā redzams 12. attēlā, 2s un 3s elektroniem ψ atkarība no r nav monotona, dažādos attālos no kodola viļņu funkcijai ir dažādas zīmes, bet atbilstošajās līknēs ir mezglu punkti (jeb mezgli), kuros viļņu funkcijas vērtība vienāda ar nulli. 2s elektrona gadījumā līknē ir viens mezgls, 3s elektrona gadījumā — divi mezgli utt. Atbilstoši tam arī elektrona mākoņa struktūra šajos gadījumos ir sarežģītāka nekā 1s elektrona mākonim. 13. attēlā piemēra veidā shematiski parādīts 2s elektrona mākonis.

Sarežģītāki ir arī 2s un 3s elektronu atrašanās varbūtības radiālā sadalījuma grafiki (14. att.). Šajos gadījumos līknē ir nevis viens maksimums, kā tas ir 1s elektronam, bet gan atbilstoši divi vai trīs maksimumi. Turklāt galvenais maksimums atrodas jo tālāk no kodola, jo lielāka ir galvenā kvantu skaitļa n vērtība.



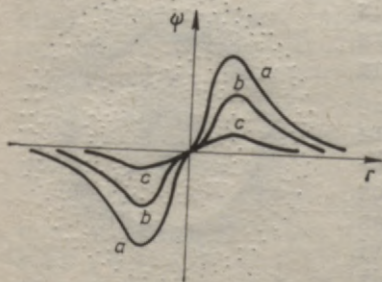
13. att. 2s elektrona veidotais elektrona mākonis.



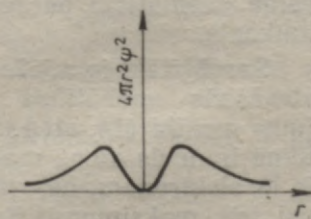
14. att. Varbūtības radiālā sadalījuma grafiki 2s elektronam (a) un 3s elektronam (b).

Apskatīsim elektrona mākoņa struktūru $2p$ elektronam. Kaut kādā virzienā palielinoties attālumam no kodola, $2p$ elektrona viļņu funkcija mainās saskaņā ar 15. attēlā redzamo likni *a*. Kodola vienā pusē (attēlā — pa labi) viļņu funkcija ir pozitīva, un šeit liknei ir maksimums, kodola otrā pusē (attēlā — pa kreisi) viļņu funkcija ir negatīva, un liknei ir minimums; koordinātu sākumpunktā ψ vērtība pārvēršas par nulli. Atšķirībā no s elektroniem $2p$ elektrona viļņu funkcijai nepiemīt sfēriskā simetrija. Tas izpaužas tādējādi, ka maksimuma augstums (un atbilstoši — minimuma dziļums) 15. attēlā redzamajām liknēm ir atkarīgs no izraudzītā rādiusvektora r virziena. Kaut kādā virzienā (noteiktības dēļ uzskatīsim, ka tas ir x ass virziens) maksimuma augstums ir vislielākais (15. att., likne *a*). Virzienos, kas ar x asi veido leņķi, maksimuma augstums ir jo mazāks, jo lielāks ir šis leņķis (15. att., liknes *b* un *c*). Ja šis leņķis ir 90° , ψ vērtība atbilstošajā virzienā jebkurā attālumā no kodola ir vienāda ar nulli.

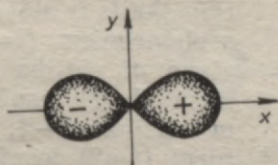
Elektrona atrašanās varbūtības radiālā sadalījuma grafiks $2p$ elektronam (16. att.) ir līdzīgs 15. attēlā redzamajām liknēm, atšķirība tikai tāda, ka elektrona atrašanās varbūtība kaut kādā attālumā no kodola vienmēr ir pozitīva. Maksimuma stāvoklis varbūtības sadalījuma liknē nav atkarīgs no virziena izvēles. Taču šī maksimuma augstums ir atkarīgs no virziena — vislielākais



15. att. Viļņu funkcijas grafiks $2p$ elektronam.



16. att. Varbūtības radiālā sadalījuma grafiks $2p$ elektronam.



17. att. $2p$ elektrona veidotā elektrona mākoņa shematisks attēlojums.



18. att. $3d$ elektrona veidotā elektrona mākoņa shematisks attēlojums.

maksimuma augstums ir tad, ja rādiusvektors r sakrīt ar x ass virzienu, un šis augstums samazinās, rādiusvektoram arvien vairāk novirzoties no x ass virziena.

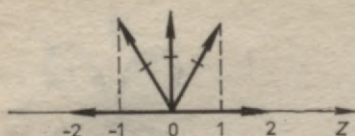
Tādam $2p$ elektrona atrašanās varbūtības sadalījumam atbilst elektrona mākoņa forma, kas atgādina divus kopā saliktus bumbierus vai hanteli (17. att.). Kā redzams attēlā, elektrona mākonis koncentrējies x ass tuvumā, bet yz plaknē, kas perpendikulāra šai asij, elektrona mākoņa nav — varbūtība atrast šeit $2p$ elektronu vienāda ar nulli. 17. attēlā redzamās «+» un «-» zīmes attiecas nevis uz elektrona atrašanās varbūtību (tā vienmēr ir pozitīva!), bet gan uz viļņu funkciju ψ , kurai dažādās elektrona mākoņa vietās ir atšķirīga zīme.

No 17. attēla aptuveni redzams, kāda elektrona mākoņa forma ir ne tikai $2p$ elektroniem, bet arī trešās čaulas un turpmāko čaulu p elektroniem. Taču varbūtības radiālā sadalījuma grafikiem šajos gadījumos ir komplicētāks raksturs — viena maksimuma vietā, kurš redzams 16. attēla labajā pusē, atbilstošajās liknēs parādās divi maksimumi ($3p$ elektronam), trīs maksimumi ($4p$ elektronam) utt. Turklāt vislielākais maksimums atrodas arvien tālāk no kodola.

Vēl sarežģītāka elektronu mākoņu forma ir d elektroniem ($l=2$). Katrs no tiem ir «četrplaiņu» figūra, turklāt viļņu funkcijas zīmes šajās «plaiņās» mainās (18. att.).

30. Magnētiskais kvantu skaitlis un spina kvantu skaitlis. Iepriekšējos paragrāfos noskaidrojām, ka elektronu mākoņiem atomā nevar būt jebkuri izmēri un formas, bet to izmēriem un formai jāatbilst kvantu skaitļu n un l iespējamām vērtībām. No Šrēdingera vienādojuma var secināt, ka arī elektrona mākoņa orientācija telpā nevar būt patvaļīga, bet to nosaka trešā — tā sauktā magnētiskā kvantu skaitļa m vērtība.

Magnētiskā kvantu skaitļa vērtība var būt jebkurš vesels skaitlis, — kā pozitīvs, tā negatīvs, — robežās no $+l$ līdz $-l$. Tādējādi



19. att. Magnētiskā kvantu skaitļa iespējamo vērtību noteikšana.

Ar bultiņām parādīti kustības daudzuma orbitālā momenta pieļaujamie virzieni.

dažādām l vērtībām iespējamo m vērtību skaits ir atšķirīgs. Tā, piemēram, s elektroniem ($l=0$) iespējama tikai viena m vērtība ($m=0$); p elektroniem ($l=1$) iespējamas trīs dažādas m vērtības ($-1, 0, +1$); d elektroniem ($l=2$) iespējamas piecas dažādas m vērtības ($-2, -1, 0, +1, +2$). Vispār jebkurai l vērtībai atbilst magnētiskā kvantu skaitļa $2l+1$ iespējamā vērtība, t. i., elektrona mākoņa iespējamo izvietojumu skaits telpā ir $2l+1$.

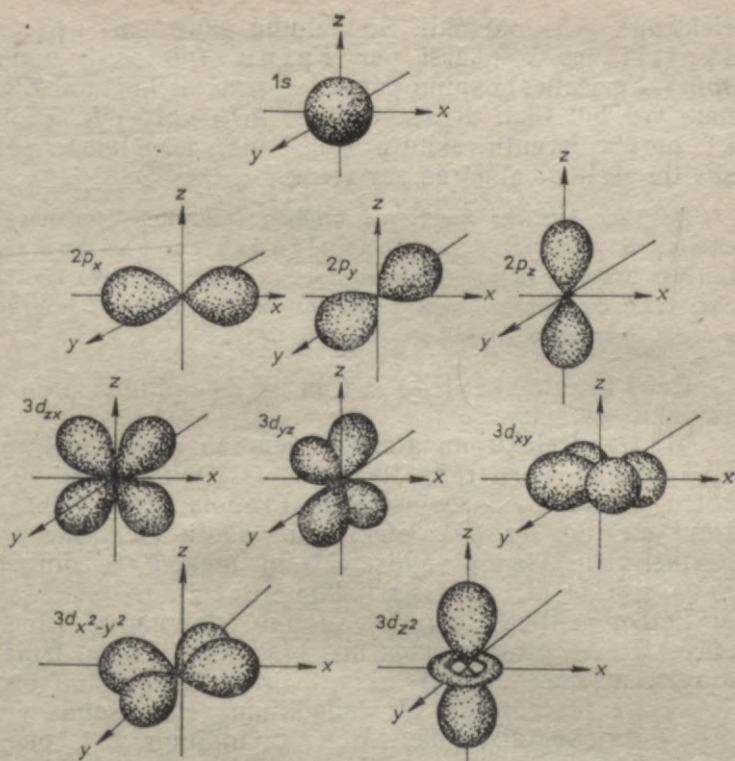
Kā jau zināms, elektrona kustības daudzuma orbitālais moments ir vektors \vec{M} , kura vērtība ir kvantēta, un šo vērtību nosaka orbitālā kvantu skaitļa l vērtība. No Srēdingera vienādojuma izriet, ka patvaļīga nevar būt ne vien šī vektora vērtība, bet arī virziens, kas raksturo elektrona mākoņa telpisko orientāciju, t. i., tam jābūt kvantētam. Pieļaujamos vektora \vec{M} virzienus tad arī nosaka magnētiskā kvantu skaitļa m vērtības.

Iespējamo m vērtību noteikšanu var paskaidrot šādā veidā. Izraugās kādu virzienu telpā, piemēram, z asi (19. att.). Katram uzdotā garuma (aplūkojamā gadījumā — orbitālā kvantu skaitļa l^*) vektora virzienam atbilst tā projekcijas uz z ass noteikta vērtība. No Srēdingera vienādojuma var secināt, ka šie virzieni var būt tikai tādi, lai vektora l projekcija uz z ass būtu vienāda ar veselu skaitli (pozitīvu vai negatīvu) vai ar nulli; šīs projekcijas vērtība tad arī ir magnētiskais kvantu skaitlis m . 19. attēlā parādīts gadījums, kad $l=2$. Šajā gadījumā $m=2$, ja z ass un vektora l virzieni sakrīt; $m=-2$, ja šie virzieni ir pretēji; $m=0$, ja vektors l perpendikulārs z asij; iespējami arī tādi vektora l virzieni, kad m vērtība ir ± 1 . Tādējādi magnētiskajam kvantu skaitlim var būt $2l+1$ vērtība.

Kvantu skaitli m nosauca par magnētisko kvantu skaitli, jo no tā vērtības atkarīga elektrona radītā magnētiskā lauka iedarbība ar ārējo magnētisko lauku. Ja ārējā magnētiskā lauka nav, elektrona enerģija atomā nav atkarīga no m vērtības. Šajā gadījumā elektroniem, kuriem vienādas n un l vērtības, bet dažādas m vērtības, piemīt vienāda enerģija.

Turpretī, ja uz elektronu iedarbojas ārējais magnētiskais lauks, elektrona enerģija atomā mainās, tā ka elektrona stāvokļi, kuri atšķiras pēc m vērtībām, atšķiras arī pēc enerģijas. Tas notiek tāpēc, ka elektrona magnētiskā lauka un ārējā magnētiskā lauka savstarpējās iedarbības enerģija ir atkarīga no magnētiskā kvantu skaitļa vērtības. Tieši tāpēc magnētiskajā laukā notiek dažu atomāro spektrālliniju sašķelšanās — vienas līnijas vietā atoma spektrā parādās vairākas līnijas (tā sauktais Zēmaņa efekts).

* Pareizāk ir uzskatīt, ka uz z ass projicējas nevis orbitālais kvantu skaitlis l , bet gan kustības daudzuma orbitālais moments \vec{M} , kuru nosaka šis kvantu skaitlis.



20. att. 1s, 2p un 3d elektronu veidoto elektrona mākoņu formas un telpiskā orientācija.

Elektrona stāvokli atomā, kuru raksturo noteiktas kvantu skaitļu n , l un m vērtības, t. i., elektrona mākoņa noteikti izmēri, forma un orientācija telpā, sauc par elektrona atomāro orbitāli.

20. attēlā parādītas 1s, 2p un 3d orbitālēm atbilstošo elektronu mākoņu formas un telpiskais izvietojums. Tā kā s stāvoklim ($l=0$) atbilst viena vienīga magnētiskā kvantu skaitļa vērtība ($m=0$), tad visi iespējamie s elektrona mākoņa stāvokļi telpā ir identiski. Elektronu mākoņus, kuri atbilst p orbitālēm ($l=1$), var raksturot trīs dažādas m vērtības; atbilstoši tam šie elektronu mākoņi var orientēties telpā trejādi (20. att.). Trīs p elektronu mākoņi orientēti savstarpēji perpendikulāros virzienos, kurus parasti uzskata par koordinātu asu (x , y un z) virzieniem; atbilstošos elektronu stāvokļus apzīmē šādi: p_x , p_y un p_z . d orbitālēm ($l=2$) iespējamās piecas magnētiskā kvantu skaitļa vērtības un, atbilstoši tam, arī piecas dažādas d elektronu mākoņu orientācijas telpā.

Pētot atomspektrus, radās secinājums, ka reizē ar kvantu skaitļiem n , l un m elektronu raksturo vēl viens kvantēts lielums, kurš nav saistīts ar elektrona kustību ap kodolu, bet kurš nosaka

elektrona paša stāvokli. Šo lielumu sauc par spina kvantu skaitli jeb vienkārši par spinu (no angļu valodas vārda *spin* — griezties); spinu parasti apzīmē ar burtu *s*. Elektrona spinam var būt tikai divas vērtības: $+1/2$ vai $-1/2$. Tādējādi, tāpat kā pārējo kvantu skaitļu gadījumā, iespējamās spina kvantu skaitļa vērtības atšķiras par vienu.

Reizē ar kustības daudzuma orbitālo momentu, kuru nosaka *l* vērtība, elektronam piemīt arī kustības daudzuma pašmoments; vienkāršoti var uzskatīt, ka tas rodas, elektronam rotējot ap savu asi. Elektrona kustības daudzuma pašmomenta projekciju uz izraudzītā virziena (piemēram, uz *z* ass) tad arī sauc par spinu.

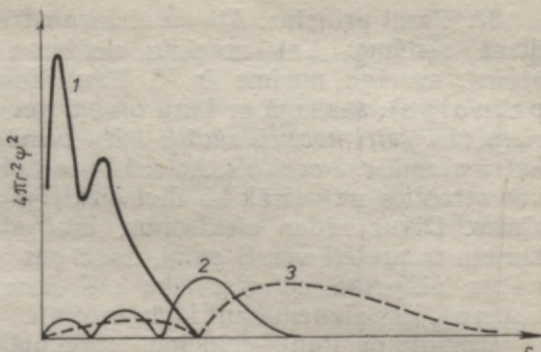
Cetri kvantu skaitļi — *n*, *l*, *m* un *s* — pilnībā nosaka elektrona stāvokli atomā.

31. Daudzelektronu atomi. Ūdeņraža atomā elektrons atrodas spēka laukā, kuru rada tikai kodols. Daudzelektronu atomos uz katru elektronu iedarbojas ne tikai kodols, bet arī visi pārējie elektroni, pie tam atsevišķo elektronu veidotie elektrona mākoņi it kā saplūst vienā kopējā daudzelektronu mākonī. Šrēdingera vienādojuma precīza atrisināšana tādām sarežģītām sistēmām ir saistīta ar lielām grūtībām un parasti nav īstenojama. Tāpēc elektronu stāvokli sarežģītos atomos un molekulās nosaka, izmantojot Šrēdingera vienādojuma risināšanā tuvināto aprēķinu metodi.

Visām tuvinātajām šī vienādojuma risināšanas metodēm kopīgs ir tā sauktais vienelektrona tuvinājums, t. i., pieņēmums, ka daudzelektronu sistēmas viļņu funkciju var izteikt ar atsevišķu elektronu viļņu funkciju summu. Tad Šrēdingera vienādojumu var atrisināt atsevišķi katram atomā esošajam elektronam, kura stāvokli, tāpat kā ūdeņraža atomā, nosaka kvantu skaitļu *n*, *l*, *m* un *s* vērtības. Taču arī, pieņemot šādu vienkāršojumu, Šrēdingera vienādojuma atrisināšana daudzelektronu atomiem un molekulām ir visai sarežģīts uzdevums, kura veikšanai nepieciešami plaši un darbietilpīgi aprēķini. Pēdējos gados līdzīgus aprēķinus veic, izmantojot ātrdarbīgus elektroniskos skaitļotājus, ar kuriem iespējams izdarīt nepieciešamos aprēķinus visu elementu atomiem un daudzām molekulām.

Daudzelektronu atomu spektru pētījumi parādīja, ka šajā gadījumā elektronu enerģētiskais stāvoklis ir atkarīgs ne tikai no galvenā kvantu skaitļa *n*, bet arī no orbitālā kvantu skaitļa *l*. Tas saistīts ar apstākli, ka atomā elektronu ne tikai pievelk kodols, bet arī atgrūž elektroni, kas atrodas starp šo elektronu un kodolu. Iekšējās elektronu čaulas it kā veido savdabīgu ekrānu, kas pavājinā pievilkšanas spēku, ar kādu kodols pievelk ārējo elektronu, vai, kā pieņemts teikt, ekrānē ārējo elektronu no kodola lādiņa. Pie tam elektroni, kuriem ir atšķirīgas orbitālā kvantu skaitļa *l* vērtības, netiek vienādi ekranēti.

Tā, piemēram, nātrijs (kārtas skaitlis $Z=11$) atomā kodolam tuvākajās čaulās — *K* un *L* čaulā atrodas desmit elektroni, vien-



21. att. Grafiks, kas parāda varbūtības radiālo sadalījumu nātrija atomā:

1 — *K* čaulas un *L* čaulas desmit elektroniem; 2 — *3s* elektronam; 3 — *3p* elektronam.

padsmītais elektrons pieder *M* čaulai ($n=3$). 21. attēlā likne 1 parāda varbūtības radiālo sadalījumu nātrija atoma desmit «iekšējo» elektronu summārajam elektronu mākonim — kodolam tuvākais elektronu blīvuma maksimums atbilst *K* čaulai, bet otrais maksimums — *L* čaulai. Nātrija atoma ārējā elektrona mākoņa lielākā daļa atrodas ārpus apgabala, kuru aizņem iekšējie elektroni, tāpēc šis mākonis ir stipri ekranēts. Taču daļa šī elektrona mākoņa iesniedzas telpā, kuru aizņem iekšējie elektroni, un tāpēc tas tiek ekranēts vājāk.

Kurā no nātrija atoma ārējā elektrona iespējamiem stāvokļiem — *3s*, *3p* vai *3d* — ekranēšana ir vājāka un tātad kodols pievelk elektronu spēcīgāk un elektrona enerģija ir zemāka? Kā redzams 21. attēlā, *3s* elektrona mākonis vairāk iesniedzas apgabalā, kuru aizņem *K* un *L* čaulu elektroni, un tāpēc tas tiek ekranēts vājāk nekā *3p* elektrona mākonis. Tātad *3s* stāvoklī elektronu stiprāk pievelk kodols un tam ir mazāka enerģija nekā elektronam *3p* stāvoklī. *3d* orbitāles elektrona mākonis praktiski pilnīgi atrodas ārpus apgabala, kuru aizņem iekšējie elektroni, tāpēc tas ir visstiprāk ekranēts un kodols to pievelk visvājāk. Tieši tāpēc nātrija atoma stabils stāvoklis atbilst ārējā elektrona izvietojumam *3s* orbitālē.

Tādējādi daudzelektronu atomos elektrona enerģija atkarīga ne tikai no galvenā kvantu skaitļa, bet arī no orbitālā kvantu skaitļa. Galvenais kvantu skaitlis šajā gadījumā nosaka tikai zināmu enerģētisko zonu, kuras robežās precīzu elektrona enerģijas vērtību nosaka lieluma l vērtība. Rezultātā enerģija pa enerģijas apakšlīmeņiem pieaug aptuveni šādā secībā (sk. arī 22. att.):

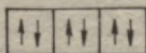
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx \\ \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$$

32. Pauli princips. Atomu elektronstruktūra un elementu periodiskā sistēma. Lai noteiktu elektrona stāvokli daudzelektronu atomā, svarīga nozīme ir V. Pauli formulētajai tēzei (Pauli princips), saskaņā ar kuru *atomā nevar būt divu elektronu, kuriem visi četri kvantu skaitļi būtu vienādi*. No tā var secināt, ka katrā atomārajā orbitālē, ko raksturo noteiktas n , l un m vērtības, var atrasties ne vairāk kā divi elektroni, kuru spiniem ir pretējas zīmes. Divus tādus elektronus, kuri atrodas vienā orbitālē un kuriem ir pretēji vērsti spini, sauc par sapārotiem elektroniem atšķirībā no atsevišķa elektrona (nesapārota elektrona), kas aizņem kaut kādu orbitāli.

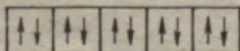
Izmantojot Pauli principu, aprēķināsim maksimālo elektronu skaitu, kurī atomā var atrasties dažādos enerģijas līmeņos un apakšlīmeņos.

Ja $l=0$, t. i., s apakšlīmenī, tad magnētiskais kvantu skaitlis arī ir vienāds ar nulli. Tātad s apakšlīmenī ir tikai viena orbitāle, kuru nosacīti apzīmē ar rūtiņu («kvantu šūna») — \square . Kā norādīts iepriekš, katrā atomārajā orbitālē atrodas ne vairāk kā divi elektroni, kuru spini vērsti pretējos virzienos. Nosacīti to var attēlot ar šādu shēmu: $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Tātad maksimālais elektronu skaits katras elektronu čaulas s apakšlīmenī vienāds ar 2. Ja $l=1$ (p apakšlīmenis), iespējamas trīs dažādas magnētiskā kvantu skaitļa vērtības ($-1, 0, +1$). Tātad p apakšlīmenī ir trīs orbitāles un katrā no tām var atrasties ne vairāk kā divi elektroni. Pavisam p apakšlīmenī var atrasties 6 elektroni:



d apakšlīmenis ($l=2$) sastāv no piecām orbitālēm, kuras atbilst piecām dažādām m vērtībām; maksimālais elektronu skaits šajā gadījumā ir 10:



Visbeidzot, f apakšlīmenī ($l=3$) var atrasties 14 elektroni; vispār, maksimālais elektronu skaits apakšlīmenī, kura orbitālais kvantu skaitlis l , vienāds ar $2(2l+1)$.

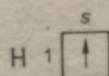
Pirmais enerģijas līmenis (K čaula, $n=1$) satur tikai s apakšlīmeni, otrais enerģijas līmenis (L čaula, $n=2$) sastāv no s un p apakšlīmeņiem utt. Ievērojot to, sastādīsim tabulu, kurā parādīts maksimālais elektronu skaits, kuri atrodas dažādās elektronu čaulās (3. tab.).

Maksimālais elektronu skaits atomu enerģijas līmeņos un apakšlīmeņos

Enerģijas līmenis	Enerģijas apakšlīmenis	Magnētiskā kvantu skaitļa m iespējamās vērtības	Orbitāļu skaits		Maksimālais elektronu skaits		
			apakšlīmenī	līmenī	apakšlīmenī	līmenī	
$K (n=1)$	$s (l=0)$	0	1	1	2	2	
$L (n=2)$	$s (l=0)$	0	1	}	2	}	
	$p (l=1)$	-1, 0, +1	3		4		6
$M (n=3)$	$s (l=0)$	0	1	}	2	}	
	$p (l=1)$	-1, 0, +1	3		6		
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, +1, +2	5		9		10
$N (n=4)$	$s (l=0)$	0	1	}	2	}	
	$p (l=1)$	-1, 0, +1	3		6		
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, +1, +2	5		10		16
	$f (l=3)$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14		32

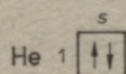
Kā redzams no 3. tabulā sakopotajiem datiem, maksimālais elektronu skaits katrā enerģijas līmenī ir vienāds ar $2n^2$, kur n — galvenā kvantu skaitļa atbilstošā vērtība. Tā, piemēram, maksimālais elektronu skaits, kuri var atrasties K čaulā, ir divi ($2 \cdot 1^2 = 2$), L čaulā var atrasties 8 elektroni ($2 \cdot 2^2 = 8$), M čaulā — 18 elektroni ($2 \cdot 3^2 = 18$) utt. Atzīmēsim, ka iegūtie skaitļi sakrīt ar elementu skaitu periodiskās sistēmas periodos.

Visstabilākais elektrona stāvoklis atomā atbilst tā enerģijas iespējamai minimālajai vērtībai. Jebkurš cits elektrona stāvoklis ir ierosināts, nestabils — no šāda stāvokļa elektrons patvaļīgi pāriet stāvoklī ar mazāku enerģiju. Tāpēc neierosinātā udeņraža atomā (kodola lādiņš $Z=1$) vienīgais elektrons atrodas viszemākajā no iespējamajiem enerģētiskajiem stāvokļiem, t. i., $1s$ apakšlīmenī. Udeņraža atoma elektronstruktūru var attēlot ar shēmu



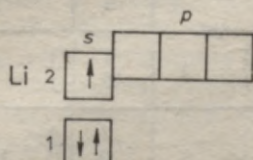
vai arī pierakstīt šādi: $1s^1$ (lasa «viens es viens»).

Hēlija atomā ($Z=2$) arī otrais elektrons atrodas $1s$ stāvoklī. Hēlija atoma elektronstruktūru ($1s^2$ — lasa «viens es divi») attēlo ar šādu shēmu:



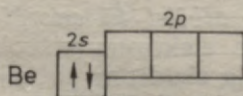
Ar šo elementu beidzas kodolam tuvākās čaulas — K čaulas aizpildīšanās, līdz ar to noslēdzas arī elementu sistēmas pirmais periods.

Nākamajam elementam aiz hēlija — litijam ($Z=3$) trešais elektrons vairs nevar atrasties K čaulas orbitālē, jo tas būtu pret-runā ar Pauli principu. Tāpēc šis elektrons aizņem otrā enerģijas līmeņa (L čaula, $n=2$) s stāvokli. Litija atoma elektronstruktūru var pierakstīt ar elektronformulu $1s^2 2s^1$, kas atbilst shēmai



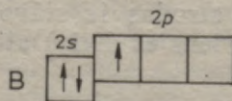
Sajā shēmā redzamais kvantu šūnu skaits un to savstarpējais izvietojums parāda, ka 1) litija atomā elektroni atrodas divos enerģijas līmeņos, turklāt pirmais enerģijas līmenis sastāv no viena apakšlīmeņa ($1s$) un ir pilnībā aizpildīts; 2) otrais — ārējais — enerģijas līmenis atbilst augstākai enerģijai un sastāv no diviem apakšlīmeņiem ($2s$ un $2p$); 3) $2s$ apakšlīmenī ir viena orbitāle, un litija atomā šajā orbitālē atrodas viens elektrons; 4) $2p$ apakšlīmenī ir trīs enerģētiskajā ziņā līdzvērtīgas orbitāles, kurām atbilst augstāka enerģija nekā $2s$ orbitālēm; neierosinātā litija atomā $2p$ orbitāles ir neaizpildītas.

Turpmāk vienkāršības labad elektronu shēmās attēloti tikai daļēji aizpildītie enerģijas līmeņi. Atbilstoši tam otrā perioda nākamā elementa — berilija atoma ($Z=4$) elektronu apvalka uz-būvi var attēlot ar shēmu



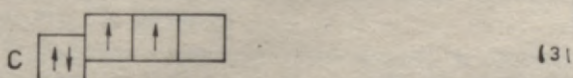
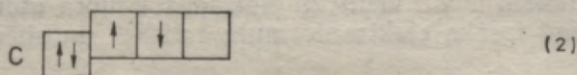
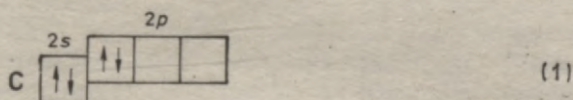
vai elektronformulu $1s^2 2s^2$. Tādējādi, tāpat kā pirmais periods, arī otrais periods sākas ar elementiem, kuriem pirmoreiz parādās jaunas elektronu čaulas s elektroni. Ārējās elektronu čaulas struktūras līdzības dēļ tādiem elementiem ir daudz kopīga arī ķīmiskajās īpašībās. Tāpēc šos elementus pieskaita pie s elementu saimes.

Nākamā elementa aiz berilija — bora atoma ($Z=5$) elektronstruktūru var attēlot ar shēmu



vai pierakstīt ar elektronformulu $1s^2 2s^2 2p^1$.

Kodolā lādiņam palielinoties vēl par vienu, t. i., pārejot pie oglekļa ($Z=6$), elektronu skaits $2p$ apakšlīmenī pieaug līdz divi — oglekļa atoma elektronstruktūru izsaka elektronformula $1s^2 2s^2 2p^2$. Taču šai formulai varētu atbilst jebkura no trim shēmām



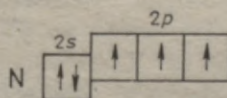
Saskaņā ar shēmu (1) oglekļa atomā abi $2p$ elektroni atrodas vienā un tajā pašā orbitālē, t. i., to magnētiskie kvantu skaitļi ir vienādi, bet spinu virzieni — pretēji; shēma (2) parāda, ka $2p$ elektroni aizņem dažādas orbitāles (t. i., tiem ir atšķirīgas m vērtības) un tiem ir pretēji vērsti spini; visbeidzot, no shēmas (3) var secināt, ka divi $2p$ elektroni atrodas dažādās orbitālēs, bet to spiniem ir vienāds virziens.

Oglekļa atomspektra analīze parāda, ka neierosinātam oglekļa atomam pareiza ir tieši shēma (3), kura atbilst vislielākajai iespējamajai atoma summārā spina vērtībai (par atoma summāro spinu sauc visu atoma sastāvā ietilpstošo elektronu spinu summu; oglekļa atoma shēmām (1) un (2) šī summa ir vienāda ar nulli, bet shēmai (3) tā vienāda ar vienu).

Tāda elektronu izvietojuma kārtība oglekļa atomā ir vispārīgas likumsakarības atsevišķs gadījums. Šo likumsakarību izsaka Hunda likums: *stabilam atoma stāvoklim atbilst tāds elektronu sadalījums enerģijas apakšlīmenī, lai atoma summārā spina absolūtā vērtība būtu maksimālā.*

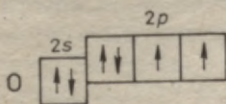
Jāatzīmē, ka Hunda likums neaizliedz elektronu citādu sadalījumu apakšlīmenī. Šis likums tikai apgalvo, ka atoma summārā spina maksimālā vērtība atbilst stabilam, t. i., *neierosinātam stāvoklim*, kurā atomam ir vismazākā iespējamā enerģija. Pastāvot jebkuram citam elektronu sadalījumam, atoma enerģijai ir lielāka vērtība, tāpēc atoms atrodas nestabilā, *ierosinātā stāvoklī.*

Izmantojot Hunda likumu, nav grūti sastādīt elektronstruktūras shēmu nākamajam elementam aiz oglekļa — slāpeklim ($Z=7$)

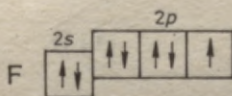


Sai shēmai atbilst elektronformula $1s^2 2s^2 2p^3$.

Tāgad, kad katrā $2p$ orbitālē atrodas viens elektrons, šajās orbitālēs sākas elektronu izvietošanās pa divi. Skābekļa atomam ($Z=8$) atbilst elektronformula $1s^2 2s^2 2p^4$ un šāda shēma:



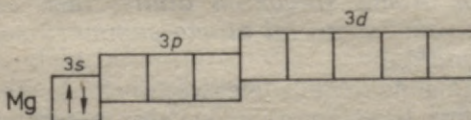
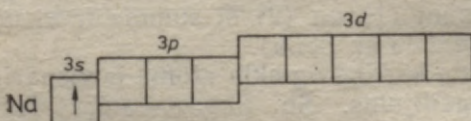
Fluora ($Z=9$) atomam ir vēl viens $2p$ elektrons. Fluora atoma elektronstruktūru tātad izsaka elektronformula $1s^2 2s^2 2p^5$ un shēma



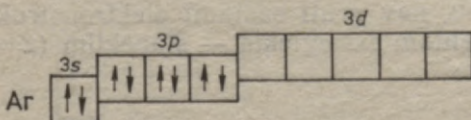
Visbeidzot, ar neona atomu ($Z=10$) beidzas $2p$ apakšlīmeņa aizpildīšanās. Līdz ar to izbeidzas arī otrā enerģijas līmeņa (L čaulas) aizpildīšanās, un otrais elementu sistēmas periods ir pabeigts.

Tādējādi, sākot ar boru ($Z=5$) un beidzot ar neonu ($Z=10$), aizpildās ārējās elektronu čaulas p apakšlīmenis; tātad otrā perioda šīs daļas elementi pieskaitāmi pie p elementu saimes.

Nātrija atomam ($Z=11$) un magnija atomam ($Z=12$), tāpat kā otrā perioda pirmo elementu — litija un berilija — atomiem, ārējā elektronu čaulā ir attiecīgi viens s elektrons un divi s elektroni. To uzbūvei atbilst elektronformulas $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (nātrijam) un $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ (magnijam), kā arī shēmas



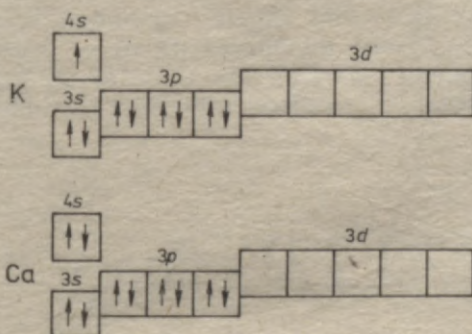
Tālāk, sākot ar alumīniju ($Z=13$), aizpildās $3p$ apakšlīmenis. Šī apakšlīmeņa aizpildīšanās beidzas ar cēlgāzi argonu ($Z=18$), kura atoma elektronstruktūru izsaka shēma



un elektronformula $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

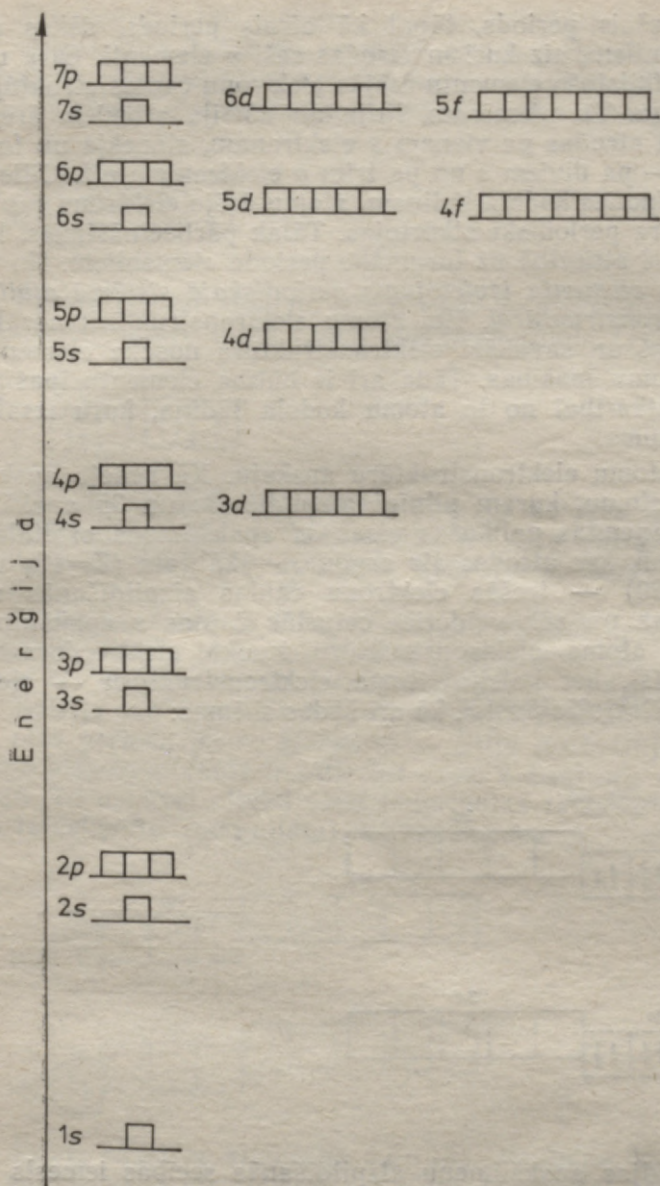
Tādējādi trešais periods, tāpat kā otrais periods, sākas ar diviem s elementiem, aiz kuriem atrodas seši p elementi. Otrā un trešā perioda atbilstošo elementu ārējās elektronu čaulas struktūra tāpat ir analoga. Tā, piemēram, litija un nātrija atomiem ārējā elektronu čaulā atrodas pa vienam s elektronam, slāpekļa un fosfora atomiem — pa diviem s un pa trim p elektroniem utt. Citiem vārdiem, palielinoties kodola lādiņam, atomu ārējo elektronu čaulu elektronstruktūra periodiski atkārtojas. Tālāk pārliecināsimies, ka tas ir pareizi arī attiecībā uz turpmāko periodu elementiem. No tā var secināt, ka *elementu izvietojums periodiskajā sistēmā atbilst to atomu elektronstruktūrai*. Bet atomu elektronstruktūru nosaka to kodola lādiņš un savukārt elektronstruktūra nosaka elementu un to savienojumu īpašības. Tāda arī ir būtība elementu īpašību periodiskajai atkarībai no to atomu kodola lādiņa, kuru izsaka periodiskais likums.

Turpinām atomu elektronstruktūru apskatu. Kā pēdējo apskatījām argona atomu, kuram pilnīgi aizpildīti $3s$ un $3p$ apakšlīmeņi, bet neaizņemtas palikušas visas $3d$ apakšlīmeņa orbitāles. Taču elementiem, kas atrodas aiz argona, — kālijam ($Z=19$) un kalcijam ($Z=20$) — trešās elektronu čaulas aizpildīšanās uz laiku pārtraucas un sāk veidoties ceturtais čaulas s apakšlīmenis — kālija atoma elektronstruktūru izsaka elektronformula $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, bet kalcija atoma elektronstruktūru — elektronformula $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, kā arī šādas shēmas:



Tādas enerģijas apakšlīmeņu aizpildīšanās secības iemesls ir šāds. Kā norādīts 31. §, daudzelektronu atomā elektrona enerģiju nosaka ne tikai galvenā kvantu skaitļa vērtība, bet arī orbitālā kvantu skaitļa vērtība. Turpat bija norādīta enerģijas apakšlīmeņu aizpildīšanās secība, kas atbilst elektrona enerģijas pakāpeniskai pieaugšanai. Šī pati secība parādīta 22. attēlā.

Kā redzams 22. attēlā, $4s$ apakšlīmenim raksturīga zemāka enerģija nekā $3d$ apakšlīmenim, tas izskaidrojams tādējādi, ka d elektroni salīdzinājumā ar s elektroniem tiek stiprāk ekranēti.



22. att. Secība, kādā enerģijas apakšlīmeņi atomā aizpildās ar elektroniem (shēma).

Saskaņā ar to ārējo elektronu izvietojums 4s apakšlīmeņī kālija un kalcija atomos atbilst visstabilākajam šo atomu stāvoklim.

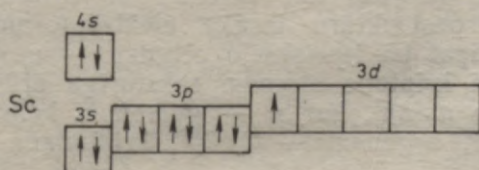
Elektronu atomāro orbitāļu aizpildīšanās secību atkarībā no galvenā kvantu skaitļa un orbitālā kvantu skaitļa vērtībām pēti-

jis padomju zinātnieks V. Kļečkovskis. Viņš konstatēja, ka elektrona enerģija pieaug, palielinoties šo divu kvantu skaitļu summai, t. i., lielumam $n+l$. Saskaņā ar to V. Kļečkovskis formulēja šādu tēzi — pirmo Kļečkovska likumu: *palielinoties atoma kodola lādiņam, elektronu orbitāles aizpildās secīgi, sākot no orbitālēm, kurām atbilst mazāka galvenā kvantu skaitļa un orbitālā kvantu skaitļa summas $n+l$ vērtība, un beidzot ar orbitālēm, kurām šīs summas vērtība ir liela.*

Kālija un kalcija atomu elektronstruktūra atbilst šim likumam. Patiešām, $3d$ orbitālēm ($n=3, l=2$) summa $n+l$ vienāda ar 5, bet $4s$ orbitālei ($n=4, l=0$) šī summa vienāda ar 4. Tātad $4s$ apakšlīmenim jāaizpildās pirms $3d$ apakšlīmeņa, kā tas arī īstenībā notiek.

Tātad ar kalcija atomu beidzas $4s$ apakšlīmeņa aizpildīšanās. Taču, pārejot pie nākamā elementa — skandija ($Z=21$) — apskata, rodas jautājums, kuram no apakšlīmeņiem, kam kvantu skaitļu summa $n+l$ vienāda — $3d$ apakšlīmenim ($n=3, l=2$), $4p$ apakšlīmenim ($n=4, l=1$) vai $5s$ apakšlīmenim ($n=5, l=0$) — jāaizpildās vispirms. Izrādās, ja summas $n+l$ vērtības vienādas, elektronu enerģija ir jo augstāka, jo lielāka galvenā kvantu skaitļa n vērtība. Tāpēc līdzīgos gadījumos secību, kādā ar elektroniem aizpildās enerģijas apakšlīmeņi, nosaka otrais Kļečkovska likums: *ja summas $n+l$ vērtības vienādas, orbitāles aizpildās secīgi tādā virzienā, kādā pieaug galvenā kvantu skaitļa n vērtība.*

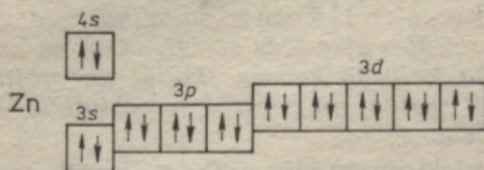
Saskaņā ar šo likumu, ja $n+l=5$, vispirms jāaizpildās $3d$ apakšlīmenim ($n=3$), pēc tam — $4p$ apakšlīmenim ($n=4$) un, visbeidzot, — $5s$ apakšlīmenim ($n=5$). Ar skandija atomu tātad jā-sākas $3d$ orbitāļu aizpildīšanās procesam, jo tā atoma elektronstruktūra atbilst elektronformulai $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ un shēmai



$3d$ apakšlīmeņa aizpildīšanās turpinās arī elementiem, kas atrodas tūlīt aiz skandija, — titānam, vanādijam utt. — un pilnībā

* Elektronformulās pieņemts, ka vispirms pieraksta visus stāvokļus, kam vienāda n vērtība, bet pēc tam pāriet pie stāvokļiem ar augstāku n vērtību. Tāpēc pieraksta secība ne vienmēr atbilst enerģijas apakšlīmeņu aizpildīšanās secībai. Tā, piemēram, skandija atoma elektronformulas pierakstā $3d$ apakšlīmenis atrodas pirms $4s$ apakšlīmeņa, lai gan šie apakšlīmeņi aizpildās pretējā secībā.

izbeidzas ar cinku ($Z=30$), kura atoma elektronstruktūru izsaka shēma



kas atbilst elektronformulai $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Desmit d elementi, sākot ar skandiju un beidzot ar cinku, pieder pie pārejas elementiem. Šo elementu elektronu apvalku uzbūves īpatnība salīdzinājumā ar iepriekšējiem elementiem (s un p elementiem) ir tāda, ka katram nākamajam d elementam jauns elektrons parādās nevis ārējā elektronu čaulā ($n=4$), bet gan priekšpēdējā elektronu čaulā ($n=3$). Šajā sakarā jāuzsver, ka elementu ķīmiskās īpašības galvenokārt nosaka to atomu ārējās elektronu čaulas struktūra un tikai mazākā mērā šīs īpašības ir atkarīgas no iepriekšējo (iekšējo) elektronu čaulu uzbūves. Visu pārejas elementu atomu ārējā elektronu čaulā ir divi s elektroni*; tāpēc d elementu ķīmiskās īpašības, palielinoties elementu kārtas skaitlim, nemainās tik strauji kā s un p elementu ķīmiskās īpašības. Visi d elementi pieder pie metāliem, turpretī, aizpildoties ārējam p apakšlīmenim, notiek pāreja no metāla uz tipisku nemetālu un, visbeidzot, uz cēlgāzi.

Pēc $3d$ apakšlīmeņa ($n=3, l=2$) aizpildīšanās elektroni saskaņā ar otro Kļečkovska likumu aizņem $4p$ apakšlīmeni ($n=4, l=1$), līdz ar to uzsākot N čaulas aizpildīšanos. Šis process sākas ar gallija atomu ($Z=31$) un beidzas ar kriptonu atomu ($Z=36$), kura elektronstruktūru izsaka elektronformula $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$. Tāpat kā iepriekšējo cēlgāzu — neona un argona — atomiem, arī kriptonu atomam raksturīga ārējās elektronu čaulas struktūra $ns^2 np^6$, kur n — galvenais kvantu skaitlis (neonam — $2s^2 2p^6$, argonam — $3s^2 3p^6$, kriptonam — $4s^2 4p^6$).

Sākot ar rubīdiju, aizpildās $5s$ apakšlīmenis; tas arī atbilst otrajam Kļečkovska likumam. Rubīdija atomam ($Z=37$) ir sārnu metāliem raksturīgā elektronstruktūra ar vienu s elektronu ārējā elektronu čaulā. Līdz ar to aizsākas elementu periodiskās sistēmas jauna perioda — piektā perioda — veidošanās. Šajā gadījumā,

* Eksistē d elementi (piemēram, hroms, molibdēns, vara apakšgrupas elementi), kuru atomiem ārējā elektronu čaulā ir tikai viens s elektrons. Iemesli šādām novirzēm no «normālās» enerģijas apakšlīmeņu aizpildīšanās secības aplūkoti paragrafa beigās.

tāpat kā veidojoties ceturtajam periodam, neaizpildīts paliek priekšpēdējās elektronu čaulas d apakšlīmenis. Atgādinām, ka ceturtajā elektronu čaulā ir jau arī f apakšlīmenis, kurš arī piektajā periodā neaizpildās.

Stroncija atomam ($Z=38$) $5s$ apakšlīmenī atrodas divi elektroni, pēc tam turpmākajiem elementiem aizpildās $4d$ apakšlīmenis, tā ka nākamie desmit elementi — no itrija ($Z=39$) līdz kadmijam ($Z=48$) — pieder pie pārejas elementiem — d elementiem. Pēc tam, sākot ar indiju un beidzot ar cēlgāzi ksenonu, izvietoti seši p elementi, ar kuriem tad arī noslēdzas piektais periods. Tādējādi ceturtais un piektais periods pēc savas struktūras ir pilnīgi analogi.

Sestais periods, tāpat kā iepriekšējie periodi, sākas ar diviem s elementiem (cēziju un bāriju). Ar šiem elementiem beidzas to orbitāļu aizpildīšanās, kurām summa $n+l$ vienāda ar 6. Tagad saskaņā ar Kļečkovska likumiem jāaizpildās $4f$ apakšlīmenim ($n=4, l=3$), kuram summa $n+l$ vienāda ar 7 un galvenajam kvantu skaitlim ir vismazākā iespējamā vērtība. Taču lantānam ($Z=57$), kas atrodas tieši aiz bārija, ir nevis $4f$ elektrons, bet gan $5d$ elektrons un līdz ar to lantāna elektronstruktūra atbilst elektronformulai $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Tomēr jau nākamajam elementam aiz lantāna — cērijam ($Z=58$) patiešām sākas $4f$ apakšlīmeņa aizpildīšanās. Šajā apakšlīmenī pāriet arī vienīgais $5d$ elektrons, kas ir lantāna atomā. Atbilstoši tam cērija atoma elektronstruktūrai atbilst elektronformula $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$. Tādējādi novirzīšanās no otrā Kļečkovska likuma, kura izpaužas lantāna atoma elektronstruktūrā, ir pārejoša un, sākot ar cēriju, notiek secīga visu $4f$ apakšlīmeņa orbitāļu aizpildīšanās. Sestā perioda šajā daļā izvietotie četrpadsmit lantanoīdi pieder pie f elementiem un pēc īpašībām tie līdzīgi lantānam. Lantanoīdu atomu elektronu apvalku uzbūves raksturīga īpatnība ir tāda, ka, pārejot uz nākamo f elementu, jauns elektrons novietojas nevis ārējā elektronu čaulā ($n=6$), ne arī priekšpēdējā elektronu čaulā ($n=5$), bet vēl dziļāk esošajā — no ārpuses trešajā elektronu čaulā ($n=4$).

Tā kā lantanoīdu atomiem nav būtiskas atšķirības ārējās elektronu čaulas priekšpēdējās elektronu čaulas struktūrā, pēc ķīmiskajām īpašībām visi lantanoīdi ir ļoti līdzīgi.

$5d$ apakšlīmeņa aizpildīšanās, kas aizsākas lantānam, atjaunojas ar hafniju ($Z=72$) un beidzas ar dzīvsudrabu ($Z=80$). Pēc tam, tāpat kā iepriekšējos periodos, izvietoti seši p elementi. Šo elementu atomiem aizpildās $6p$ apakšlīmenis — aizpildīšanās sākas ar talliju ($Z=81$) un beidzas ar cēlgāzi radonu ($Z=86$), ar kuru arī beidzas sestais periods.

Elementu periodiskās sistēmas septītais — pagaidām nepabeigtais — periods pēc uzbūves analogs sestajam periodam. Aiz diviem s elementiem (aiz francija un rādija) un viena d elementa (aktīnija) tajā ievietoti četrpadsmit f elementi, kuru īpašībās

	Orbitālais kvantu skaits l				
	0	1	2	3	
Galvenais kvantu skaits n	1	1s			
	2	2s	2p		
	3	3s	3p	3d	
	4	4s	4p	4d	4f
	5	5s	5p	5d	5f
	6	6s	6p	6d	6f
	7	7s	7p	7d	7f

23. att. Shēma, kas parāda, kādā secībā ar elektroniem aizpildās enerģijas apakšlīmeņi atomā.

atomos parādīts elementu periodiskajā sistēmā, kas ievietota grāmatas priekšlapā. Secība, kādā notiek atomu enerģijas līmeņu un apakšlīmeņu aizpildīšanās ar elektroniem, shematiski parādīta 23. attēlā, kas grafiski attēlo Kļečkovska likumus. Aizpildīšanās notiek virzienā no mazākajām summas $n+l$ vērtībām uz lielākajām tās vērtībām tādā secībā, kāda parādīta ar bultiņām. Viegli pamanāms, ka šī secība sakrīt ar atomāro orbitāļu aizpildīšanās secību, kas parādīta 22. attēlā.

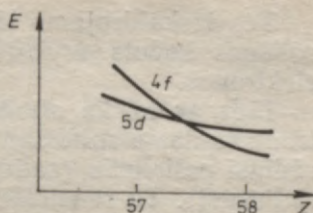
Jāņem vērā, ka 23. attēlā dotā shēma (tāpat kā paši Kļečkovska likumi) neatspoguļo dažu elementu atomu elektronstruktūras atsevišķas īpatnības. Piemēram, pārejot no niķeļa atoma ($Z=28$) uz vara atomu ($Z=29$), $3d$ elektronu skaits palielinās nevis par vienu elektronu, bet uzreiz par diviem elektroniem, jo uz $3d$ apakšlīmeni pārlec viens $4s$ elektrons. Tādējādi vara atoma elektronstruktūru izsaka elektronformula $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Analogs elektrona pārlēcieni no ārējās elektronu čaulas s apakšlīmeņa uz priekšpēdējās elektronu čaulas d apakšlīmeni notiek arī vara analogu — sudraba un zelta — atomos. Šī parādība saistīta ar to, ka elektronstruktūrām, kuras atbilst pilnīgi aizpildītiem enerģijas apakšlīmeņiem, piemīt paaugstināta enerģētiskā stabilitāte (sk. 34. §). Elektronam pārejot vara atomā no $4s$ apakšlīmeņa uz $3d$ apakšlīmeni (un notiekot analogām elektronu pārejām sudraba un zelta atomos), izveidojas pilnīgi aizpildīts d apakšlīmenis, tāpēc šāda pāreja ir enerģētiskā ziņā izdevīga.

Kā parādīts 34. §, paaugstināta enerģētiskā stabilitāte piemīt arī elektronu konfigurācijām ar tieši pa pusei aizpildītu apakšlīmeni (piemēram, struktūras, kas satur trīs p elektronus ārējā elektronu čaulā, piecus d elektronus priekšpēdējā elektronu čaulā vai septiņus f elektronus vēl tuvāk kodolam esošā čaulā).

izpaužas zināma līdzība ar aktīnija īpašībām. Šos elementus, sākot ar toriju ($Z=90$) un beidzot ar 103. elementu, parasti sauc par aktinoīdiem. Pie tiem pieder arī elements *mendeļejevijs* ($Z=101$), kuru 1955. gadā mākslīgi ieguva amerikāņu zinātnieki un nosauca par godu D. Mendeļejevam. Tieši aiz aktinoīdiem atrodas *kurčatovijs* ($Z=104$) un 105. elements. Abus šos elementus mākslīgi ieguvusi grupa zinātnieku akadēmika G. Fļorova vadībā. Šie elementi pieder pie d elementiem un ar tiem noslēdzas elementu periodiskās sistēmas pagaidām zināmā daļa.

Elektronu sadalījums pa enerģijas līmeņiem (elektronu čaulām) visu pazīstamo ķīmisko elementu

Ar to izskaidrojams viena $4s$ elektrona pārlēcieni uz $3d$ apakšlīmeni hroma atomā ($Z=24$). Šī pārlēciena rezultātā hroma atoms iegūst stabili elektronstruktūru ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$) ar tieši pa pusei aizpildītu $3d$ apakšlīmeni. Analogiska $5s$ elektrona pāreja uz $4d$ apakšlīmeni notiek arī molibdēna atomā ($Z=42$).



24. att. $4f$ elektronu un $5d$ elektronu enerģijas atkarība no kodola lādiņa.

Iepriekš minētās novirzes no enerģijas līmeņu normālās aizpildīšanās kārtības lantāna atomā (parādās $5d$ elektrons, nevis $4f$ elektrons) un cērija atomā (parādās uzreiz divi $4f$ elektroni), kā arī analogas īpatnības septītajā perioda elementu atomu elektronstruktūru uzbūvē izskaidrojamas šādi. Palielinoties kodola lādiņam, pastiprinās elektrostatiskais pievilšanās spēks, ar kādu kodols pievelk elektronu, kas atrodas dotajā enerģijas apakšlīmenī, un elektrona enerģija samazinās. Pie tam elektroniem, kuri atrodas dažādos apakšlīmeņos, enerģija nemainās vienādi, jo attiecībā pret šiem elektroniem kodola lādiņš ir dažādi ekranēts. Piemēram, palielinoties kodola lādiņam, $4f$ elektronu enerģija samazinās straujāk nekā $5d$ elektronu enerģija (24. att.). Tāpēc izrādās, ka lantānam ($Z=57$) $5d$ elektronu enerģija ir mazāka nekā $4f$ elektronu enerģija, bet cērijam ($Z=58$) $5d$ elektronu enerģija ir lielāka nekā $4f$ elektronu enerģija. Atbilstoši tam, elektrons, kas lantāna atomā atrodas $5d$ apakšlīmenī, cērija atomā pāriet uz $4f$ apakšlīmeni.

33. Atomu un jonu izmēri. Apskatīsim atomu dažu īpašību atkarību no to elektronu apvalku uzbūves. Vispirms noskaidrosim, kādām likumsakarībām pakļauta atomu un jonu rādiusu maiņa.

Elektronu mākoņiem nav asi konturētu robežu. Tāpēc jēdziens atoma izmērs nav stingri noteikts. Taču, ja iedomājas, ka vienkāršu vielu kristālos atomi ir lodīšu veidā, kuras cita ar citu saskaras, tad var pieņemt, ka attālums starp blakus esošo lodīšu centriem (t. i., starp blakus esošo atomu kodoliem) ir vienāds ar divkārtotu atoma rādiusu. Tā, piemēram, vismazākais starpkodolu attālums vara kristālos ir $0,256$ nm; tāpēc var uzskatīt, ka vara atoma rādiuss ir vienāds ar pusi no šī lieluma, t. i., ar $0,128$ nm.

Atomu rādiusa atkarībai no atoma kodola lādiņa Z ir periodisks raksturs. Viena perioda robežās reizē ar Z palielināšanos atoma izmēriem izpaužas tendence samazināties, it sevišķi skaidri tas novērojams mazajos periodos (atomu rādiusi doti nanometros):

Li	Be	B	C	N	O	F
0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,189	0,160	0,143	0,134	0,13	0,104	0,099

Tas izskaidrojams tādējādi, ka reizē ar kodola lādiņa palielināšanos kodols arvien stiprāk pievelk ārējās elektronu čaulas elektronus.

Līdz ar to, ka aizsākas jaunas, no kodola tālāk esošas elektronu čaulas aizpildīšanās, t. i., pārejot uz nākamo periodu, atomu rādiusi palielinās (salīdziniet, piemēram, fluora un nātrija atomu rādiusus!). Tā rezultātā apakšgrupas robežās reizē ar atoma kodola lādiņa palielināšanos palielinās arī atomu izmēri. Par piemēru izmantosim dažu galveno apakšgrupu elementu atomu rādiusu vērtības, kas izteiktas nanometros.

I grupa	II grupa	V grupa
Li 0,155	Be 0,113	N 0,071
Na 0,189	Mg 0,160	P 0,13
K 0,236	Ca 0,197	As 0,148
Rb 0,248	Si 0,215	Sb 0,161
Cs 0,268	Ba 0,221	Bi 0,182

Ārējās čaulas elektroni, kas visvājāk saistīti ar kodolu, var atrauties no atoma un pievienoties citiem atomiem, iesaistoties šo atomu ārējās elektronu čaulas sastāvā. Atomi, kuri zaudējuši vienu vai vairākus elektronus, uzlādējas *pozitīvi*, jo atoma kodola lādiņš pārsniedz atlikušo elektronu lādiņu summu. Un otrādi, atomi, kas pievienojuši liekus elektronus, uzlādējas *negatīvi*. Izveidojušās lādētās daļiņas sauc par joniem.

Jonus apzīmē ar tiem pašiem simboliem, ar kuriem apzīmē atomus, bet pie simbola labajā pusē augšā norāda jona lādiņu, piemēram, pozitīvam alumīnija jonam, kura lādiņš ir trīs, apzīmējums ir Al^{3+} , bet negatīvam hlorīdjonam, kura lādiņš ir viens, apzīmējums ir Cl^{-} .

Ja atoms atdod elektronus, tā efektīvie izmēri samazinās, turpretī, ja tas pievieno liekus elektronus, tad tā efektīvie izmēri palielinās. Tāpēc pozitīvi lādēta jona (katjona) rādiuss vienmēr ir mazāks, bet negatīvi lādēta jona (anjona) rādiuss vienmēr ir lielāks nekā atbilstošā elektroneitrālā atoma rādiuss. Tā, piemēram, kālija atoma rādiuss ir 0,236 nm, bet K^{+} jona rādiuss — 0,133 nm; hlora atoma rādiuss ir 0,099 nm, bet Cl^{-} jona rādiuss — 0,181 nm. Pie tam jona rādiuss jo vairāk atšķiras no atoma rādiusa, jo lielāks ir jona lādiņš. Piemēram, hroma atoma rādiuss ir 0,127 nm, Cr^{2+} jona rādiuss ir 0,083 nm, bet Cr^{3+} jona rādiuss — 0,064 nm.

Vienas apakšgrupas robežās vienāda lādiņa jonu rādiusi pieaug, palielinoties kodola lādiņam. To ilustrē šādi piemēri (jonu rādiusi doti nanometros).

I grupa	II grupa	VI grupa	VII grupa
Li^{+} 0,068	Be^{2+} 0,034	O^{2-} 0,136	F^{-} 0,133
Na^{+} 0,098	Mg^{2+} 0,074	S^{2-} 0,186	Cl^{-} 0,181
K^{+} 0,133	Ca^{2+} 0,104	Se^{2-} 0,198	Br^{-} 0,196
Rb^{+} 0,149	Sr^{2+} 0,120	Te^{2-} 0,222	I^{-} 0,220

Tāda likumsakarība izskaidrojama ar to, ka palielinās elektronu čaulu skaits un pieaug attālums starp ārējās čaulas elektroniem un kodolu.

34. Jonizācijas enerģija un elektrontieksme. Metāliem visraksturīgākā ķīmiskā īpašība ir to atomu spēja viegli atdot ārējās čaulas elektronus un pārvērsties pozitīvi lādētos jonus, bet nemetāliem, gluži otrādi, raksturīga spēja pievienot elektronus, veidojot negatīvus jonus. Elektronu atrašanās no atoma, pārvēršot atomu pozitīvā jonā, jāpatērē zināma enerģija, kuru sauc par jonizācijas enerģiju.

Jonizācijas enerģiju var noteikt, bombardējot atomus ar elektriskā laukā paātrinātiem elektroniem. Vismazāko lauka spriegumu, kādam pastāvot, elektronu ātrums kļūst pietiekams, lai atomus jonizētu, sauc par dotā elementa atomu jonizācijas potenciālu un izsaka voltos.

Elektrona enerģiju bieži izsaka *elektronvoltos* (eV). 1 eV ir enerģija, ko iegūst elektrons paātrinotā elektriskā laukā, kurā potenciālu starpība 1 V ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; attiecino uz 1 molu, tas atbilst enerģijai 96,5 kJ/mol).

Jonizācijas enerģija, kas izteikta elektronvoltos, skaitliski vienāda ar jonizācijas potenciālu, kas izteikts voltos.

Patērējot pietiekami daudz enerģijas, no atoma var atraut divus, trīs un vairāk elektronus. Tāpēc runā par pirmo jonizācijas potenciālu (enerģija, kas nepieciešama pirmā elektrona atrašanās no atoma), otro jonizācijas potenciālu (otrā elektrona atrašanās enerģija), utt. Elektroniem pakāpeniski atraujoties no atoma, izveidotā jona pozitīvais lādiņš pieaug. Tāpēc katra nākamā elektrona atrašanās nepieciešams lielāks enerģijas patēriņš, — citiem vārdiem, atoma secīgie jonizācijas potenciāli pieaug (4. tab.).

4. tabula

Dažu otrā perioda elementu secīgie jonizācijas potenciāli

Elements	Jonizācijas potenciāls (V)				
	pirmais	otrais	trešais	ceturtais	piektais
Litijs	5,39	75,6	122,4	—	—
Berilijs	9,32	18,2	153,8	217,7	—
Bors	8,30	25,1	37,9	259,3	340,1
Ogleklis	11,26	24,4	47,9	64,5	392,0

Pēc 4. tabulā sakopotajiem datiem redzams, ka no litija atoma samērā viegli atraujams viens elektrons, no berilija atoma — divi elektroni, no bora atoma — trīs elektroni, bet no oglekļa atoma — četri elektroni. Turpretī nākamā elektronu atrašanās nepieciešams daudz lielāks enerģijas patēriņš. Tas atbilst mūsu priekšstatiem

par aplūkojamo atomu uzbūvi. Patiesi, litija atomam ārējā elektronu čaulā ir viens elektrons, berilija atomam — divi elektroni, bora atomam — trīs elektroni, oglekļa atomam — četri elektroni. Siem elektroniem piemīt lielāka enerģija nekā priekšpēdējās čaulas elektroniem, tāpēc to atrašanās no atoma nepieciešams samērā neliels enerģijas patēriņš. Turpretī, pārejot uz nākamo — kodolam tuvāko — elektronu čaulu, jonizācijas enerģija strauji pieaug.

Jonizācijas potenciāla vērtība var noderēt par elementa metāliskuma mēru — jo mazāks jonizācijas potenciāls, jo elektrons vieglāk atraujams no atoma un jo spēcīgāk elementam izteiktas metālu īpašības.

Aplūkosim, kā mainās pirmie jonizācijas potenciāli (5. tab.) periodiskās sistēmas vienas un tās pašas apakšgrupas elementu atomiem, palielinoties elementa kārtas skaitlim. Kā redzams, palielinoties elementa kārtas skaitlim, jonizācijas potenciāli samazinās, tas norāda, ka elementiem pastiprinās metālu īpašības un atbilstoši pavājinās nemetālu īpašības.

5. tabula

Dažu galveno apakšgrupu elementu atomu pirmie jonizācijas potenciāli [V]

I grupa	II grupa	VI grupa	VII grupa
Li 5,39	Be 9,32	O 13,61	F 17,42
Na 5,14	Mg 7,64	S 10,36	Cl 13,01
K 4,34	Ca 6,11	Se 9,75	Br 11,84
Rb 4,18	Sr 5,69	Te 9,01	I 10,45
Cs 3,89	Ba 5,21		

Šī likumsakarība saistīta ar atomu rādiusu palielināšanos, par ko runāts 33. §. Turklāt, palielinoties elektronu čaulu skaitam, kuras atrodas starp atoma kodolu un ārējiem elektroniem, kodols tiek stiprāk ekranēts, t. i., samazinās tā efektīvais lādiņš. Abu šo faktoru (ārējo elektronu arvien lielāka attālināšanās no kodola un tā efektīvā lādiņa samazināšanās) ietekmē pavājinās saite starp ārējiem elektroniem un kodolu un līdz ar to samazinās jonizācijas potenciāls.

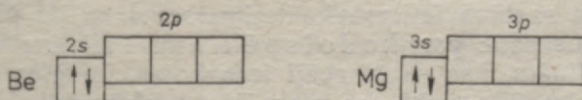
Viena un tā paša perioda elementiem, pārejot no sārnu metāla uz cēlgāzi, kodola lādiņš pakāpeniski pieaug, bet atoma rādiuss pakāpeniski samazinās. Tāpēc jonizācijas potenciāls pakāpeniski palielinās, bet elementiem metālu īpašības pavājinās. Šis likumsakarības ilustrēšanai var izmantot otrā un trešā perioda elementu atomu pirmos jonizācijas potenciālus (6. tab.).

No 6. tabulas datiem redzams, ka dažos gadījumos nav ievērota tā vispārējā tendence, ka perioda robežās jonizācijas ener-

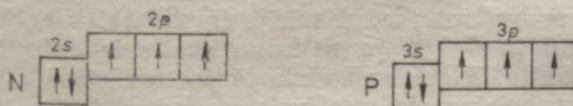
Otrā un trešā perioda elementu atomu pirmie jonizācijas potenciāli

Otrais periods	Elements	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Jonizācijas potenciāls (V)	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56
Trešais periods	Elements	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Jonizācijas potenciāls (V)	5,14	7,64	5,98	8,15	10,48	10,36	13,01	15,75

ģija pieaug. Tā, piemēram, berilija un slāpekļa atomu jonizācijas potenciāli ir augstāki nekā nākamo elementu — bora un skābekļa atomu jonizācijas potenciāli. Analoga parādība novērojama arī trešajā periodā, pārejot no magnija uz alumīniju un no fosfora uz sēru. Pie tam paaugstinātās jonizācijas potenciālu vērtības novērojamas vai nu atomiem ar pilnīgi aizpildītu ārējo enerģijas apakšlīmeni (berilijam un magnijam)



vai arī atomiem, kuriem ārējais enerģijas apakšlīmenis aizpildīts tieši pa pusei, tā kā katrā šī apakšlīmeņa orbitālē ir viens elektrons (slāpeklim un fosforam)



Sie un citi tiem līdzīgie fakti noder par eksperimentālu pamatojumu jau 32. § minētajai tēzei, saskaņā ar kuru elektronu konfigurācijām, kas atbilst pilnīgi aizpildītam vai tieši pa pusei aizpildītam apakšlīmenim, piemīt paaugstināta enerģētiskā stabilitāte.

Kā jau iepriekš minēts, atomi var ne tikai atdot elektronus, bet arī pievienot tos. Enerģiju, kas izdalās, ja elektrons pievienojas brīvam atomam, sauc par atoma elektrontieksmi. Tāpat kā jonizācijas enerģiju, arī elektrontieksmi parasti izsaka

elektronvoltos. Tā, piemēram, ūdeņraža atoma elektrontieksme ir 0,75 eV, skābekļa atoma — 1,47 eV, bet fluora atoma — 3,52 eV.

Metālu atomu elektrontieksme parasti ir tuva nullei vai negatīva. No tā var secināt, ka lielākajai daļai metālu atomu elektronu pievienošana ir enerģētiskajā ziņā neizdevīga. Turpretī nemetālu atomu elektrontieksme vienmēr ir pozitīva, un tā ir jo lielāka, jo tuvāk cēlgāzei šis nemetāls atrodas periodiskajā sistēmā. Tas norāda, ka, tuvojoties perioda beigām, elementiem pastiprinās nemetālu īpašības.

35. Atomu kodolu uzbūve. Izotopi. Saskaņā ar mūsdienu priekšstatiem atomu kodoli sastāv no protoniem un neitroniem. Protons (no grieķu valodas vārda *protos* — pirmais) ir elementārdaļiņa, kuras masa 1,00728 a.m.v. un kurai ir pozitīvs lādiņš, kas pēc absolūtās vērtības vienāds ar elektrona lādiņu. Neitrons arī ir elementārdaļiņa, bet tam nav elektriskā lādiņa; neitrona masa ir 1,00867 a.m.v. Protonu apzīmē ar simbolu *p*, bet neitronu — ar *n*.

Atoma kodolā esošo protonu un neitronu skaita summu sauc par atoma (kodola) masas skaitli. Tā kā gan protonam, gan neitronam masa ir ļoti tuva atommasas vienībai, tad atoma masas skaitlis izsaka tā aptuvenu atommasu. Taču protonu skaits vienāds ar pozitīvo lādiņu skaitu, t. i., ar elementa kārtas skaitli. Tātad neitronu skaits vienāds ar atoma masas skaitļa un elementa kārtas skaitļa starpību.

Starp kodolu veidojošām daļiņām darbojas divu veidu spēki — pozitīvi lādēto protonu savstarpējās atgrūšanās elektrostatiskie spēki un visu kodola sastāvā ietilpstošo daļiņu savstarpējie pievilkšanās spēki, kurus sauc par kodolspēkiem. Palielinoties attālumam starp daļiņām, kas savstarpēji iedarbojas, kodolspēki samazinās daudz straujāk nekā savstarpējās elektrostatisks iedarbības spēki. Tāpēc kodolspēku iedarbība manāmi izpaužas tikai starp ļoti tuvu esošām daļiņām. Tačuniecīgajos attālumos, kādi ir starp daļiņām atoma kodolā, pievilkšanās kodolspēki pārsniedz atgrūšanās spēkus, kuri darbojas starp vienādi lādētajām elementārdaļiņām (protoniem), un nodrošina kodolu stabilitāti.

Ne katra protonu un neitronu kombinācija ir stabila. Vieglāko elementu atomu kodoli ir stabili, ja neitronu skaits ir aptuveni vienāds ar protonu skaitu. Reizē ar kodola lādiņa palielināšanos pieaug stabilitātei nepieciešamais relatīvais neitronu skaits, un periodiskās sistēmas pēdējās rindās esošo elementu atomu kodolos neitronu skaits ir stipri lielāks nekā protonu skaits. Tā, piemēram, bismuta atomā (atommasa 209) uz 83 protoniem ir jau 126 neitroni; vēl smagāku elementu atomu kodoli vispār ir nestabili.

Atoma kodola masa tikai aptuveni vienāda ar kodola sastāvā ietilpstošo protonu un neitronu masu summu. Ja, izmantojot protona un neitrona masu precīzās vērtības, aprēķina dažādu kodolu masu, tad ir zināma atšķirība starp šādi aprēķinātajiem un eksperimentāli noteiktajiem lielumiem.

Aprēķināsim, piemēram, kāda masa ir hēlija atoma kodolam, kas sastāv no diviem protoniem un diviem neitroniem.

Hēlija atoma kodolā ietilpstošo protonu un neitronu masu summa ir vienāda ar

$$2 \cdot 1,00728 + 2 \cdot 1,00867 = 4,03190$$

turpretī hēlija atoma kodola patiesā masa ir 4,0026, t. i., aptuveni par 0,03 a.m.v. mazāka.

Analogus rezultātus iegūst, aprēķinot arī citu kodolu masu. Izrādās, ka kodola masa vienmēr ir mazāka nekā visu kodolā ietilpstošo daļiņu masu summa. Šo parādību sauc par masas defektu.

Kā izskaidrot masas samazināšanos, veidojoties atomu kodoliem? Kā jau minēts 4. §, no relativitātes teorijas izriet, kāda ir sakarība starp masu un enerģiju, un šo sakarību izsaka Einšteina vienādojums $E=mc^2$. No šī vienādojuma var secināt, ka katrai masas izmaiņai jābūt saistītai ar atbilstošu enerģijas izmaiņu. Ja, veidojoties atomu kodoliem, notiek manāma masas samazināšanās, tas nozīmē, ka vienlaikus izdalās milzīgs daudzums enerģijas.

Veidojoties hēlija atoma kodolam, masas defekts ir 0,03 a.m.v., bet, veidojoties 1 molam hēlija atomu, tas vienāds ar 0,03 g = $3 \cdot 10^{-5}$ kg. Saskaņā ar Einšteina vienādojumu šajā gadījumā jāizdalās $3 \cdot 10^{-5} (3 \cdot 10^8)^2 = 2,7 \cdot 10^{12}$ J enerģijas. Lai gūtu priekšstatu par to, cik milzīgs ir šāds enerģijas daudzums, tikai jānorāda, ka šī enerģija aptuveni vienāda ar enerģiju, kuru stundas laikā var dot elektrostacija, kas pēc jaudas vienāda ar Dņepras hidroelektrostaciju.

Enerģiju, kas izdalās, no protoniem un neitroniem veidojoties kaut kāda elementa atoma kodolam, sauc par kodola saites enerģiju, un tā raksturo kodola stabilitāti — jo vairāk enerģijas izdalās, jo stabilāks kodols.

Visiem jebkura elementa atomu kodoliem ir vienāds lādiņš, t. i., tie satur vienādu skaitu protonu. Turpretī neitronu skaits šo atomu kodolos var būt atšķirīgs. Atomus, kuriem ir vienāds kodola lādiņš (tātad arī identiskas ķīmiskās īpašības), bet dažāds skaits neitronu (tātad arī dažāds masas skaitlis), sauc par izotopiem*. Tā, piemēram, dabā sastopamais hlors sastāv no diviem izotopiem, kuru masas skaitļi 35 un 37, bet magnijs — no trim izotopiem, kuru masas skaitļi 24, 25 un 26.

Izotopu apzīmēšanai izmanto parastos atbilstošo elementu simbolus, pievienojot tiem pa kreisi augšā izotopa masas skaitli. Tā, piemēram, hlora izotopus apzīmē ar ^{35}Cl un ^{37}Cl , magnija izotopus — ar ^{24}Mg , ^{25}Mg un ^{26}Mg utt. Nepieciešamības gadījumā pa kreisi apakšā raksta izotopa kārtas skaitli (kodola lādiņu), piemēram, $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{24}_{12}\text{Mg}$ utt.

* No grieķu valodas vārdiem *isos* — vienāds un *topos* — vieta.

Tagad izpētīts visu dabā sastopamo ķīmisko elementu izotopu sastāvs. Konstatēts, ka parasti katrs elements ir vairāku izotopu kopums. Tieši ar to ir izskaidrojams, kāpēc daudzu elementu atommasas stipri atšķiras no veselu skaitļu vērtībām. Tā, piemēram, dabā esošais hlors sastāv no izotopa ^{35}Cl (75,53%) un izotopa ^{37}Cl (24,47%); tā rezultātā hlora vidējā atommasa ir 35,453.

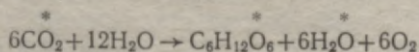
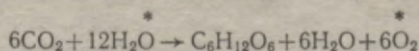
Iepriekš jau minēts, ka izotopu ķīmiskās īpašības ir identiskas. Tas nozīmē, — ja arī izotopiem ir kādas ķīmisko īpašību atšķirības, tad tās ir tik mazas, ka praktiski nav konstatējamas. Izņēmums ir ūdeņraža izotopi ^1H un ^2H . Tā kā starp šo izotopu atommasām ir milzīga relatīvā starpība (viena izotopa atommasa ir divas reizes lielāka par otra izotopa atommasu), stipri atšķiras arī šo izotopu īpašības. Ūdeņraža izotopu ar masas skaitli divi sauc par deitēriju un apzīmē ar simbolu D. Parastais ūdeņradis satur aptuveni 0,017% deitērija. Pazīstams arī ūdeņraža radioaktīvais izotops ^3H — tritijs (pussabrukšanas periods aptuveni 12 gadu), kuru iegūst tikai mākslīgi; to apzīmē ar simbolu T.

Līdz ar izotopu atklāšanu radās nepieciešamība revidēt jēdzienu «ķīmiskais elements». Tāpēc starptautiskā komisija, kas nodarbojās ar atomsvāru precizēšanu, 1923. gadā nolēma uzskatīt, ka ķīmisko elementu nosaka atoma kārtas skaitlis un ķīmiskais elements var sastāvēt gan no atomiem, kuriem ir vienāda masa, gan arī no atomiem, kuru masa ir atšķirīga.

Tādējādi *ķīmiskais elements ir atomu veids, kuriem raksturīgs noteikts kodola pozitīvais lādiņš.*

Izotopu indikatori. Pētot ķīmisko un bioloģisko procesu mehānismus, plaši izmanto tā sauktos izotopu indikatorus jeb «iezīmētos atomus». Šo indikatoru izmantošana pamatojas uz to, ka iespējams izsekot, kas ķīmiskajās pārvērtībās notiek ar mūs interesējošo elementu. Šajā nolūkā jāizmēra viena šī elementa izotopa koncentrācija kādā no reakcijai ņemtajām vielām. Tā kā viena elementa visi izotopi ķīmiskajās reakcijās izturas praktiski identiski, tad pēc dotā elementa izotopiskā sastāva izmaiņām reakcijas produktos var izsekot, kur tieši šis elements ir pārgājis.

Tā, piemēram, skābekļa smagā izotopa ^{18}O izmantošana, pētot oglekļa(IV) oksīda asimilāciju augos (eksperimentiem lietoja ar ^{18}O bagātinātu oglekļa(IV) oksīdu un ūdeni), parādīja, ka process noris saskaņā ar shēmu, kurā izotops ^{18}O apzīmēts ar zvaigznīti:



Tādējādi konstatēja, ka viss skābeklis, kuru augi atdod atmosfērai, ir radies tikai no ūdens, nevis no oglekļa(IV) oksīda.

36. Radioaktīvie elementi un to sabrukšana. Radioaktivitātes parādība īsumā aplūkota jau 20. §. Izmantojot jēdzienu par izoto-

piem, iespējams precīzāk definēt šo parādību: *par radioaktivitāti sauc viena ķīmiskā elementa nestabila izotopa patvaļīgu pārvēršanos cita elementa izotopā, emitējot elementārdaļiņas vai kodolus* (piemēram, α daļiņas). Radioaktivitāti, kura izpaužas elementu dabā sastopamajiem izotopiem, sauc par dabisko radioaktivitāti.

Radioaktīvo pārvērtību procesi dažādiem izotopiem noris ar dažādu ātrumu. Šo ātrumu raksturo radioaktīvās sabrukšanas konstante, kas parāda, kāda daļa no radioaktīvā izotopa kopējā atomu skaita sabrūk 1 sekundē. Jo lielāka radioaktīvās sabrukšanas konstante, jo ātrāk sabrūk izotops.

Radioaktīvās sabrukšanas procesu pētījumi parādīja, ka *radioaktīvā izotopa atomu skaits, kuri sabrūk laika vienībā, ir proporcionāls šī izotopa atomu kopējam skaitam dotajā momentā*. Citiem vārdiem, vienmēr sabrūk viena un tā pati daļa no esošo atomu skaita. Tādējādi, ja kādā laika posmā sadalījusies puse no esošā radioaktīvā izotopa, tad nākamajā tādā pašā laika sprīdī sadalās puse atlikuma, t. i., divreiz mazāks izotopa daudzums, nākamajā laika sprīdī savukārt atkal divreiz mazāks daudzums nekā iepriekšējā utt.

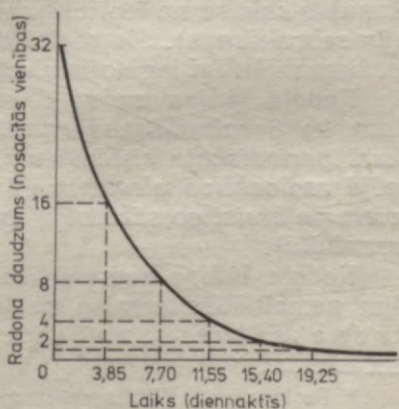
Novērojot, piemēram, kā mainās radona daudzums, konstatēts, ka pēc 3,85 diennaktīm paliek puse no sākotnējā daudzuma, vēl pēc 3,85 diennaktīm — tikai $\frac{1}{4}$ no sākotnējā daudzuma, pēc tam $\frac{1}{8}$ utt.

Nesabrukušā radona daudzuma atkarība no laika parādīta 25. attēlā.

Laika posmu, kurā sadalās puse no radioaktīvā elementa sākotnējā daudzuma, sauc par pussabrukšanas periodu. Šis lielums raksturo elementa dzīves ilgumu.

Dažādiem radioaktīvajiem elementiem tas svārstās no sekundēs daļām līdz miljardiem gadu. Tā, piemēram, radona pussabrukšanas periods ir 3,85 diennaktis, rādija pussabrukšanas periods — 1620 gadi, bet urāna pussabrukšanas periods — 4,5 miljardi gadu.

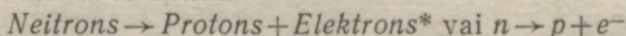
Radioaktīvās sabrukšanas galvenie veidi ir α sabrukšana, β sabrukšana, elektrona satveršana un spontānā dalīšanās. Bieži šajos radioaktīvās sabrukšanas procesos tiek emitēts γ starojums, t. i., cietais (ar mazu viļņa garumu) elektromagnētiskais starojums.



25. att. Nesabrukušā radona daudzuma atkarība no laika.

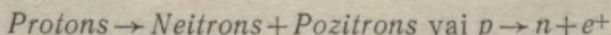
α sabrukšanas procesā atoma kodols izsviež divus protonus un divus neitronus, kuri saistīti hēlija ${}^4_2\text{He}$ atoma kodolā; tā rezultātā sākotnējā radioaktīvā kodola lādiņš samazinās par divi, bet masas skaitlis par četri. Tādējādi *α sabrukšanas rezultātā veidojas tāda elementa atoms, kurš periodiskajā sistēmā atrodas divas vietas pa kreisi no sākotnējā radioaktīvā elementa.*

β sabrukšanas iespējamība saistīta ar to, ka saskaņā ar mūsdienu priekšstatiem protons un neitrons ir vienas un tās pašas elementārdaļiņas — nuklona (no latīņu valodas vārda *nucleus* — kodols) divi stāvokļi. Zināmos apstākļos (piemēram, kad neitronu pārākums kodolā izraisa tā nestabilitāti) neitrons var pārvērsties protonā, vienlaikus rodoties elektronam. Šo procesu var attēlot ar shēmu



Tādējādi β sabrukšanā viens no neitroniem, kuri ietilpst kodola sastāvā, pārvēršas protonā. Šajā procesā radies elektrons izlido no kodola un kodola pozitīvais lādiņš pieaug par vienu.

Iespējama arī protona pārvēršanās neitronā saskaņā ar šādu shēmu:



Pozitrons, kura apzīmējums e^+ , ir elementārdaļiņa, kuras masa ir vienāda ar elektrona masu, bet pozitronam ir pozitīvs elektriskais lādiņš. Pēc absolūtās vērtības elektrona un pozitrona lādiņi ir vienādi.

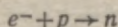
Protona pārvēršanās neitronā, veidojoties pozitronam, iespējama tajos gadījumos, kad kodola nestabilitāti rada protonu pārākums tajā. Tad viens no kodola sastāvā ietilpstošajiem protoniem pārvēršas neitronā, radies pozitrons izlido ārpus kodola, bet kodola lādiņš samazinās par vienu. Tādu radioaktīvās sabrukšanas veidu sauc par pozitronu β sabrukšanu (vai β^+ sabrukšanu) atšķirībā no iepriekš aplūkotās elektronu β sabrukšanas (β^- sabrukšanas). Šis radioaktīvās sabrukšanas veids novērojams dažiem mākslīgi iegūtajiem radioaktīvajiem izotopiem.

Kodola lādiņa maiņa β sabrukšanas procesā ir par iemeslu tam, ka *β sabrukšanas rezultātā veidojas tāda elementa atoms, kurš periodiskajā sistēmā atrodas vienu vietu pa labi no sākotnējā radioaktīvā elementa (β^- sabrukšanas rezultātā) vai vienu vietu pa kreisi no sākotnējā radioaktīvā elementa (β^+ sabrukšanas rezultātā).*

Kodola lādiņa samazināšanos par vienu, atoma masas skaitlim nemainoties, izraisa ne tikai β^+ sabrukšana, bet arī elektrona satveršana, kad vienu no atoma elektronu apvalka

* Protona un neitrona savstarpējās pārvērtībās veidojas arī citas elementārdaļiņas (neitrīno un antineitrīno). Tā kā šo daļiņu miera masa un elektriskais lādiņš ir vienādi ar nulli, to līdzdalību radioaktīvajās pārvērtībās šeit dotajās shēmās neatspoguļo.

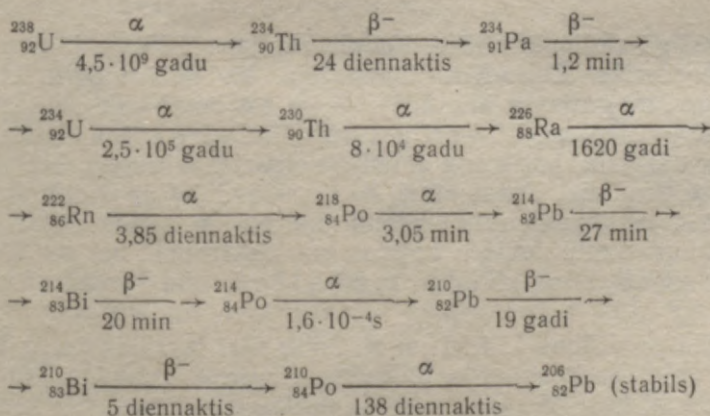
elektroniem satver kodols. Šim elektronam mijiedarbojoties ar vienu no kodolā esošajiem protoniem, veidojas neitrons:



Elektronu visbiežāk satver no kodolam tuvākās *K* čaulas (*K* satveršana), retāk no *L* vai *M* čaulas.

Par spontāno dalīšanos sauc smago elementu atomu kodolu patvaļīgu sabrukšanu, veidojot divus (dažreiz trīs vai četrus) periodiskās sistēmas vidusdaļas elementu atomu kodolus. Tādas dalīšanās varianti ir ļoti daudzveidīgi, tāpēc nav vispārīgu likumu, kuri noteiktu, kādās periodiskās sistēmas vietās atradīsies dalīšanās rezultātā izveidojušies elementi. Visbiežāk sākotnējais kodols sadalās divās daļās — smagākā un vieglākā kodolā, kuriem ir attiecīgi aptuveni 60 un 40% no sākotnējā kodola lādiņa un masas. Relatīvais neitronu saturs smago elementu izotopu kodolos ir augstāks nekā periodiskās sistēmas vidusdaļā esošo elementu stabilo izotopu kodolos. Tāpēc spontānās dalīšanās procesā sabrūkošais kodols emitē 2...4 neitronus. Izveidojušies kodoli vēl arvien satur neitronus pārākumā, tāpēc tie ir nestabili un ar tiem norisinās vesela virkne secīgu β^- sabrukšanu.

Elementiem, kas atrodas periodiskās sistēmas beigās (aiz bismuta), nav stabilu izotopu. Radioaktīvās sabrukšanas procesā tie pārvēršas citos elementos. Ja no jauna izveidojies elements ir radioaktīvs, tas arī sabrūk, pārvēršoties citā elementā, un tā turpinās tik ilgi, līdz rodas stabila izotopa atomi. Elementu rindu, kurā elementi veidojušies līdzīgā veidā — cits no cita, sauc par radioaktīvo rindu. Par piemēru var noderēt tālāk dotā urāna rinda, kurā redzams, kādi ir pārvērtību produkti un kādā secībā tie rodas, sabrūkot izotopam ^{238}U , kas veido dabā sastopamā urāna lielāko daļu. Shēmā katrai pārvērtībai norādīts radioaktīvās sabrukšanas veids (virs bultiņas) un pussabrukšanas periods (zem bultiņas):



Tādējādi sabrukšanas galaprodukts ir stablais svina izotops.

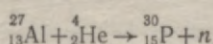
β sabrukšanā izotopa masas skaitlis nemainās, bet α sabrukšanā masas skaitlis samazinās par 4. Tāpēc var eksistēt četras radioaktīvās rindas — vienā rindā ietverti izotopi, kuru masas skaitļus izsaka vispārīgā formula $4n$ (n — vesels skaitlis), otrajai rindai atbilst masas skaitļu vispārīgā formula $4n+1$, trešajai rindai — $4n+2$ (tāda ir arī urāna radioaktīvā rinda), bet ceturtajai — $4n+3$. Patiesi, bez urāna rindas pazīstamas vēl divas dabiskās radioaktīvās rindas — torija rinda, kas sākas ar izotopu ^{232}Th un atbilst masas skaitļa vispārīgajai formulai $4n$, un aktīnija rinda, kas sākas ar izotopu ^{235}U (aktinourāns) un atbilst masas skaitļa vispārīgajai formulai $4n+3$. Stabīlie pārvērtību produkti šajās rindās arī ir svina izotopi (^{208}Pb un ^{207}Pb). Ceturrtā radioaktīvā rinda (neptūnija rinda) ar masas skaitļa vispārīgo formulu $4n+1$ sākas ar mākslīgi iegūtā elementa neptūnija izotopu $^{237}_{93}\text{Np}$; šajā rindā sabrukšanas galaprodukts ir stablais bismuta izotops ^{209}Bi .

Svina uzkrāšanās iežos, sabrūkot minerālos esošajiem radioaktīvajiem elementiem, rada iespēju aprēķināt atbilstošo iežu vecumu. Zinot ^{238}U , ^{232}Th un ^{235}U sabrukšanas ātrumu un aprēķinot to saturu minerālā, kā arī svina saturu un izotopisko sastāvu minerālā, var aprēķināt minerāla vecumu, t. i., laiku, kas pagājis kopš tā veidošanās (tā sauktā minerālu vecuma noteikšanas svina metode). Minerāliem ar blīvu kristālu sakārtojumu, kuri labi saglabā kristālos esošās gāzes, radioaktīvā minerāla vecumu var noteikt pēc hēlija daudzuma, kas tajā uzkrājas radioaktīvo pārvērtību rezultātā (hēlija metode). Relatīvi jaunu veidojumu (līdz 70 tūkst. gadu) vecuma noteikšanai lieto radioaktīvā oglekļa metodi, kas pamatojas uz oglekļa izotopa ^{14}C (pus-sabrukšanas periods aptuveni 5600 gadu) radioaktīvo sabrukšanu. Šis izotops veidojas atmosfērā kosmiskā starojuma iedarbībā, un to asimilē organismi, pēc kuru bojāejas tā saturs samazinās saskaņā ar radioaktīvās sabrukšanas likumu. Organisko atlieku (dažādi organismi, kūdra, karbonātu nogulumieži) vecumu var noteikt, salīdzinot tajos esošā oglekļa radioaktivitāti ar atmosfēras oglekļa radioaktivitāti.

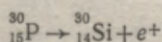
37. Mākslīgā radioaktivitāte. Kodolreakcijas. 1933. gadā Irēna Kiri un Frederiks Zolio-Kiri konstatēja, ka daži viegļie elementi — bors, magnijs un alumīnijs —, ja tos bombardē ar α daļiņām, emitē pozitronus. Viņi arī novēroja, ka, pārtraucot bombardēšanu ar α daļiņām, pozitronu emisija neizbeidzas uzreiz, bet vēl zināmu laiku turpinās. Tas nozīmē, ka, bombardējot ar α daļiņām, veidojas kaut kādi radioaktīvi atomi, kuriem ir noteikts dzīves ilgums, bet kuri emitē nevis α daļiņas vai elektronus, bet pozitronus. Tādā veidā tika atklāta mākslīgā radioaktivitāte.

Novērotās parādības I. Kiri un F. Zolio-Kiri izskaidroja ar to, ka, bombardējot kodolus ar α daļiņām, vispirms veidojas jauni, nestabīli kodoli, kuri pēc tam sabrūk, emitējot pozitronus. Piemē-

ram, ar α daļiņām bombardējot alumīnija atomu kodolus, process noris divās stadijās



kur ${}_{15}^{30}\text{P}$ — mākslīgi iegūts fosfora izotops — radioaktīvais fosfors. Tas ir nestabils (pussabrukšanas periods 3 min 15 s) un sabruk, veidojot stabilu kodolu:

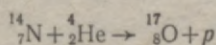


Analogi procesi noris, ja ar α daļiņām bombardē bora un magnija atomu kodolus. Pirmajā gadījumā rodas radioaktīvais slāpekļis ${}_{7}^{13}\text{N}$ ar pussabrukšanas periodu 14 min, bet otrajā gadījumā — radioaktīvais silīcijs ${}_{14}^{27}\text{Si}$ ar pussabrukšanas periodu 3 min 30 s.

Rezultāti, kurus ieguva I. Kirī un F. Zolio-Kirī, kļuva par pamatu jauniem, plašiem pētījumiem.

Tagad mākslīgi iegūti simtiem radioaktīvo izotopu. Ķīmijas nozari, kas pēta radioaktīvos elementus un to izturēšanos, sauc par radioķīmiju*.

Izotopa ${}_{15}^{30}\text{P}$ iegūšana, bombardējot alumīnija atomus ar α daļiņām, ir kodolreakcijas piemērs. Par kodolreakciju uzskata atomu kodolu mijiedarbību ar elementārdaļiņām (neitroniem n , protoniem p , γ fotoniem) vai ar citiem kodoliem (piemēram, ar α daļiņām vai deitroniem ${}_{1}^2\text{H}$). Pirmo mākslīgo kodolreakciju 1919. gadā realizēja E. Rezerfords. Iedarbojoties uz slāpekļa atomiem ar α daļiņu plūsmu, viņam izdevās īstenot šādu procesu:



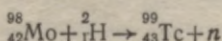
Līdz ar to bija eksperimentāli pierādīts, ka iespējama mākslīga elementu savstarpēja pārvēršanās.

Lai bombardējošā daļiņa spētu iekļūt mērķkodolā un realizēt kodolreakciju, tai jābūt ar lielu enerģiju. Izstrādātas un izveidotas speciālas iekārtas (ciklotroni, sinhrofazotroni un citi paātrinātāji), kurās lādētajām daļiņām iespējams piešķirt milzīgu enerģiju. Kodolreakciju realizēšanai izmanto arī neitronu plūsmas, kuras veidojas, darbojoties atomreaktoriem. Šādu lieljaudas iekārtu izmantošana radija iespēju realizēt daudzas kodolpārvērtības.

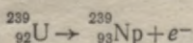
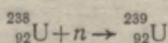
Tā, piemēram, 1937. gadā pirmoreiz tika mākslīgi iegūts līdz tam nepazīstams elements ar kārtas skaitli 43, kuru ievietoja

* Radioķīmiju nedrīkst sajaukt ar radiācijas ķīmiju, kura nodarbojas ar ķīmiskajiem procesiem, kas noris jonizējošo starojumu iedarbībā.

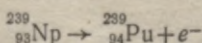
atbilstošā vietā periodiskajā sistēmā un nosauca par tehnēciju (Tc). To ieguva, bombardējot molibdēnu ar deutriem:



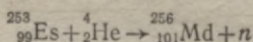
Ipašu interesi izraisa vairāku transurāna elementu sintēze, kuri periodiskajā sistēmā atrodas aiz urāna. Pirmais no tiem iegūts 1940. gadā, iedarbojoties ar neitroniem uz urāna izotopu ${}^{238}\text{U}$. Šī izotopa kodoliem absorbējot neitronus, veidojas β radioaktīvais urāna izotops ${}^{239}\text{U}$ ar pussabrukšanas periodu 23 min. Emitējot β daļiņas, ${}^{239}\text{U}$ pārvēršas jaunā elementā ar kārtas skaitli 93. Šo elementu nosauca par neptūniju (Np) pēc analogijas ar planētu Neptūnu, kas Saules sistēmā ir nākamā planēta aiz Urāna. Neptūnija veidošanos var attēlot ar šādām shēmām:



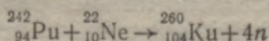
Konstatēja, ka ${}^{239}\text{Np}$ arī ir radioaktīvs. β sabrukšanas procesā tas pārvēršas plutonijā (Pu) — elementā, kura kārtas skaitlis 94:



Tādējādi, apstarojot urānu ar neitroniem, ieguva divus transurāna elementus — neptūniju un plutoniju. Turpmākajos gados ieguva transurāna elementu (kārtas skaitļi 95...103) izotopus. Tos galvenokārt ieguva grupa zinātnieku, kuri strādāja amerikāņu fiziķa G. Sīborga vadībā. Piemēram, elementu mendeļejeviiju (Md), kura kārtas skaitlis 101, sintezēja 1955. gadā, bombardējot einšteīniju (Es) ar α daļiņām:



1964. gadā grupa zinātnieku akadēmiķa G. Fļorova vadībā, bombardējot plutonija izotopu ${}^{242}_{94}\text{Pu}$ ar neona ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ kodoliem, ieguva 104. elementa — kurčatovija (Ku)* izotopu:



1970. gadā G. Fļorova laboratorijā sintezēts elements ar kārtas skaitli 105. Turpinās darbi arī vēl smagāku elementu sintēzē.

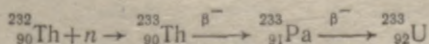
* 104. elementam šāds nosaukums dots par godu izcilajam padomju fiziķim, akadēmiķim Igoram Kurčatovam (1903—1960). Svarīgākie I. Kurčatova darbi veltīti neitronu absorbcijai kodolos un smago kodolu dalīšanās procesiem. I. Kurčatovs veicis lielu organizatorisko darbu atomkodolu pētījumu jomā, un viņam ir lieli nopelni šiem pētījumiem nepieciešamās tehniskās bāzes radīšanā un attīstīšanā Padomju Savienībā.

Kodolreakciju izpētīšana radija iespēju praktiski izmantot kodolu iekšējo enerģiju. Izrādījās, ka vislielākā nuklonu saites enerģija kodolā (pārrēķinot uz vienu nuklonu) ir elementiem, kuri atrodas periodiskās sistēmas vidusdaļā. Tas nozīmē, ka, gan sabrūkot smago elementu kodoliem un veidojoties vieglāku elementu kodoliem (dališanās reakcijas), gan arī vieglo elementu kodoliem savienojoties un veidojoties smagāku elementu kodoliem (kodoltermiskās sintēzes reakcijas), jāizdalās liels enerģijas daudzums.

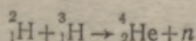
Pirmā kodolreakcija, kuru izmantoja enerģijas iegūšanai, ir ^{235}U kodola dalīšanās neitrona iedarbībā, šim neitronam iespējoties kodolā. Rezultātā veidojas divi jauni kodoli — šķembas, kuru masas tuvas, tiek emitēti vairāki neitroni (tā sauktie sekundārie neitroni), un atbrīvojas milzīga enerģija: sabrūkot vienam gramam ^{235}U , izdalās $7,5 \cdot 10^7$ kJ enerģijas, t. i., vairāk, nekā sadegot divām tonnām akmeņogļu. Sekundāros neitronus var satvert citi ^{235}U kodoli un satverto neitronu iedarbībā savukārt var notikt šo kodolu dalīšanās. Tādējādi atsevišķo sabrukšanas aktu skaits palielinās ģeometriskā progresijā, sākas urāna kodolu dalīšanās ķēdes reakcija.

Šī ķēdes procesa attīstīšanās nepiedalās visi sekundārie elektroni — daži no tiem paspēj izkļūt no urāna gabala, nepaguvuši sadurties ar dalīties spējīga izotopa kodoliem. Tāpēc ķēdes reakcija, kura sākusies nelielā urāna gabalā, var aprauties; lai šī reakcija turpinātos nepārtraukti, urāna gabala masai jābūt pietiekami lielai — tā nedrīkst būt mazāka par tā saukto kritisko masu. Urāna dalīšanās ķēdes procesam var būt eksplozijas raksturs — tieši tā arī notiek atombumbas sprādzienā. Lai iegūtu vadāmu dalīšanās reakciju, nepieciešams regulēt procesa ātrumu, mazinot to neitronu skaitu, kuri spēj reakciju turpināt. To panāk, ievadot reakcijas tilpumā stieņus, kas satur tādus elementus, kuru kodoli intensīvi absorbē neitronus (pie tādiem elementiem pieder, piemēram, kadmijs).

Vēl bez ^{235}U kodolenerģijas iegūšanai izmanto plutoniju ^{239}Pu , kuru sintezē no ^{238}U (sk. iepriekš), un urāna izotopu ^{233}U , kuru iegūst no dabā sastopamā torija izotopa ^{232}Th :



Izotopi ^{239}Pu un ^{233}U , tāpat kā izotops ^{235}U , satverot neitronu, pakļaujas dalīšanās procesam. Arī kodolsintēzes reakcijas var nodarēt par enerģijas avotu. Tā, piemēram, no deitērija un tritija kodoliem veidojoties hēlija atoma kodolam



uz katru gramu reakcijas maisījuma izdalās $35 \cdot 10^7$ kJ enerģijas, t. i., gandrīz 5 reizes vairāk, nekā sabrūkot 1 gramam ^{235}U . Uz

Zemes esošo deitērija krājumu (aptuveni $4 \cdot 10^{13}$ t) pārvēršana hēlijā varētu cilvēcei noderēt par praktiski neizsmeļamu enerģijas avotu. Taču līdzīga tipa kodolsintēzes reakciju (kodoltermisko reakciju) realizēšanai nepieciešama ļoti augsta temperatūra (augstāka par miljonu grādu). Pagaidām izdevies realizēt tikai nevadāmu kodoltermisko reakciju, kura izraisa eksploziju, kam liela jauda. Uz šo procesu pamatojas ūdeņraža bumbas darbība. Tagad daudzās valstīs tiek veikti intensīvi pētījumi, kuru mērķis ir vadāma kodoltermiskās sintēzes procesa apgūšana.

KĪMISKĀ SAITE UN MOLEKULU UZBŪVE

Atomiem reaģējot savā starpā, starp tiem var rasties ķīmiskā saite un veidoties stabila daudzatomu sistēma — molekula, molekulārais jons, kristāls. Jo stiprāka ķīmiskā saite, jo vairāk enerģijas jāpatērē tās pārraušanai; tāpēc saites pārraušanas enerģija ir saites stiprības mērs. Saites pārraušanas enerģija vienmēr ir pozitīva — pretējā gadījumā saite patvaļīgi pārtrūktu, izdaloties enerģijai. Tātad, rodoties ķīmiskajai saitei, enerģija vienmēr izdalās, jo samazinās mijiedarbojošos elektronu un kodolu veidotās sistēmas* potenciālā enerģija. Tāpēc izveidojušos daļiņu (molekulas, kristāla) potenciālā enerģija vienmēr ir mazāka nekā sākotnējo brīvo atomu summārā potenciālā enerģija. Tādējādi *ķīmiskās saites rašanās nosacījums ir reaģējošo atomu veidotās sistēmas potenciālās enerģijas samazināšanās.*

Ķīmiskā saite rodas, mijiedarbojoties elektriskajiem laukiem, ko rada elektroni un atomu kodoli, kuri piedalās molekulas vai kristāla veidošanā. Šis mijiedarbības rakstura izziņāšana kļuva iespējama, pamatojoties uz priekšstatiem par atoma uzbūvi un elektronam piemītošajām korpuskulu un viļņu īpašībām.

Ideju par ķīmiskās saites elektrisko raksturu 1807. gadā izteica izcilais angļu fiziķis H. Dēvi. Viņš uzskatīja, ka molekulas veidojas, elektrostātiski pievelkoties atomiem, kuru lādiņiem ir pretējas zīmes. Šo ideju tālāk attīstīja pazīstamais zviedru ķīmiķis J. Bercēliuss, kurš laikā no 1812. gada līdz 1818. gadam izstrādāja ķīmiskās saites elektroķīmisko teoriju. Saskaņā ar šo teoriju visiem atomiem piemīt pozitīvi un negatīvi poli, turklāt vieniem atomiem pārsvarā ir pozitīvais pols («elektropozitīvie» atomi), bet citiem atomiem — negatīvais pols («elektronegatīvie» atomi). Atomi, kuriem pārsvarā ir pretējie poli, savstarpēji pievelkas, piemēram, elektropozitīvie kalcija atomi un elektronegatīvie skābekļa atomi savstarpēji pievelkas un veidojas kalcija oksīda molekula CaO . Šajā molekulā atomu elektriskie lādiņi nav pilnīgi kompensēti; molekulai ir pozitīvā lādiņa pārākums un, tai reaģējot ar citu molekulu, kurai ir nekompensēts negatīvais lādiņš (piemēram, ar CO_2 molekulu), molekulas savstarpēji pievelkas un veidojas komplicētāka molekula $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ (t. i., CaCO_3).

Veiksmīgi izskaidrojot vairākas ķīmiskās parādības, elektroķīmiskā teorija tomēr bija pretrunā ar vairākiem faktiem. Tā, piemēram, no šīs teorijas viedokļa nevarēja izskaidrot, kā var eksistēt molekulas, kuras sastāv no vienādiem atomiem (H_2 , O_2 , Cl_2 u. tml.), kam saskaņā ar J. Bercēliusa uzskatiem ir vie-

* Šajā gadījumā un turpmāk par sistēmu sauksim mijiedarbojošos daļiņu (atomu, atomu kodolu, elektronu) kopumu.

nādas zīmes lādiņi. Ķīmijai arvien attīstoties, atklājās aizvien vairāk šādu pret-runu, tāpēc J. Bercēliusa izstrādātā teorija drīz vien netika vairs atzīta.

Lai gan Dēvi—Bercēliusa teorija bija nepilnīgi izstrādāta, tajā tomēr bija racionāla doma, ka ķīmiskās saites rašanos nosaka elektriskie spēki.

Nozīmīgs atklājums molekulu uzbūves pētījumā attīstībā bija ķīmiskās uzbūves teorija, kuru 1861. gadā izvirzīja ievērojamais krievu ķīmiķis A. Butļerovs.

38. Ķīmiskās uzbūves teorija. A. Butļerova izstrādātās teorijas pamatā bija šādas tēzes.

1. Atomi molekulās savienoti cits ar citu noteiktā secībā. Mainoties šai secībai, rodas jauna viela ar citām īpašībām.

2. Atomi savienojas saskaņā ar to vērtību.

3. Vielu īpašības ir atkarīgas ne tikai no to sastāva, bet arī no to «ķīmiskās uzbūves», t. i., no tā, kādā kārtībā šie atomi savienoti molekulās un kāda ir to savstarpējā ietekme. Visstiprāk cits citu ietekmē atomi, kas savā starpā tieši saistīti.

Aleksandrs Butļerovs dzimis 1828. gada 25. augustā Čistopoles pilsētā Kazaņas guberņā. 1849. gadā viņš pabeidza Kazaņas universitāti, kur viņa skolotāji bija ievērojamie krievu ķīmiķi K. Klauzs un N. Ziņins.

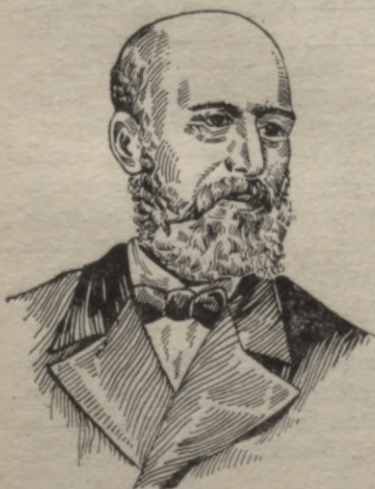
Pēc universitātes beigšanas A. Butļerovu atstāja pie tās, lai viņš sagatavotos profesora amatam. 1851. gadā A. Butļerovs aizstāvēja disertāciju par tematu «Par organisko savienojumu oksidēšanu» un ieguva maģistra grādu, bet 1854. gadā pēc disertācijas «Par ēteriskajām eļļām» aizstāvēšanas A. Butļerovam piešķīra doktora grādu un viņu ievēlēja par Kazaņas universitātes profesoru.

1868. gadā pēc D. Mendelejeva priekšlikuma Pēterburgas universitātes padome ievēlēja A. Butļerovu par ordināro profesoru organiskās ķīmijas katedrā. Visa viņa turpmākā zinātniskā un pedagoģiskā darbība norisēja Pēterburgā.

Jau zinātniskās darbības sākumā A. Butļerovs parādīja lieliskas eksperimentētāja spējas un veica vairākas nozīmīgas sintēzes. A. Butļerova eksperimentētāja talants apvienojās ar spēju teorētiski vispārināt un zinātniski paredzēt. A. Butļerovs bija pārliecināts, ka ķīmisko savienojumu molekulu uzbūvi iespējams attēlot ar formulām. Lai to varētu panākt, jāpēta šo savienojumu ķīmiskās pārvērtības.

1861. gadā vācu dabaspētnieku un ārstu kongresā A. Butļerovs uzstājās ar referātu «Par vielu ķīmisko uzbūvi». Šis referāts ievadīja jaunu laikmetu ķīmijā. Atgriezies Kazaņā, A. Butļerovs detalizēti izstrādāja jauno mācību.

Laikā no 1862. gada līdz 1863. gadam A. Butļerovs uzrakstīja savu darbu «Ievads organiskās ķīmijas pilnīgā izpētīšanā», kurā viņš sakārtoja visu organiskās ķīmijas faktu



Aleksandrs Butļerovs
(1828—1886)

materiālu, pamatojoties uz stingri zinātnisku klasifikāciju, kura izriet no ķīmiskās uzbūves teorijas. Šajā grāmatā pieņemtās organisko savienojumu klasifikācijas pamatprincipi saglabājušies līdz mūsu dienām.

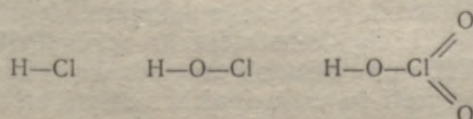
A. Butļerovs izaudzināja slavenu savu skolnieku plejādi, kuri turpināja attīstīt viņa idejas. Viņa skola deva tādus izcilus zinātniekus kā V. Markovņikovs, A. Favorskis un daudzus citus.

Tādējādi saskaņā ar Butļerova teoriju vielu īpašības nosaka ne tikai to kvalitatīvais un kvantitatīvais sastāvs, kā uzskatīja agrāk, bet arī molekulu iekšējā struktūra, kā arī noteiktā secība, kādā savienojas molekulu veidojošie atomi. Šo iekšējo struktūru A. Butļerovs nosauca par «ķīmisko uzbūvi».

It īpaši nozīmīga bija A. Butļerova ideja, ka atomi, savienojoties noteiktā secībā saskaņā ar to vērtību, savstarpēji ietekmē cits citu tādējādi, ka daļēji mainās to daba, to «ķīmiskais saturs». Tā, piemēram, ūdeņraža atoma īpašības būtiski mainās atkarībā no tā, vai tas ir saistīts ar hlora atomu (HCl molekulā), skābekļa atomu (H₂O molekulā) vai slāpekļa atomu (NH₃ molekulā). Pirmajā gadījumā ūdens šķīdumos no HCl molekulas samērā viegli atšķēļas ūdeņraža atoms jona H⁺ veidā, tas arī nosaka hlorūdeņražskābei piemītošās skābes īpašības. No ūdens molekulas ūdeņraža jons atšķēļas daudz grūtāk, tā ka ūdenim skābes īpašības izteiktas ļoti vāji. Visbeidzot, amonjaka molekulai ūdeņraža jona atšķelšanās vēl mazāk raksturīga — amonjaks izturas kā bāze. Sevišķi daudzveidīga ir atomu savstarpējās ietekmes izpausme organisko savienojumu molekulās (sk. 438. un 439. lpp.).

Butļerova teorija palīdzēja orientēties milzīgajā vielu daudzveidībā, radīja iespēju noteikt molekulu uzbūvi, pamatojoties uz to ķīmisko īpašību pētījumiem, pēc vielu molekulu uzbūves paredzēt to īpašības, kā arī izraudzīties dažādu savienojumu sintēzes paņēmienus.

Butļerova teorija radīja iespēju attēlot molekulu uzbūvi ar struktūrformulām, kurās parādīts, kādā secībā atomi cits ar citu savienojusies, bet katra svītriņa, kas savieno atomus, apzīmē vērtības vienību. Tā, piemēram, hlorūdeņražskābes molekulas HCl, hlorapaskābes molekulas HClO un hlorskābes molekulas HClO₃ uzbūvi attēlo šādas struktūrformulas:

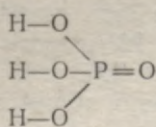


hlorūdeņražskābe hlorapaskābe hlorskābe

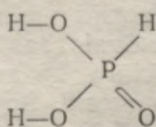
Šīs formulas vispirms jau parāda, ka tikai HCl molekulā ūdeņraža atoms tieši saistīts ar hlora atomu, turpretī HClO un HClO₃ molekulās tas saistīts nevis ar hlora atomu, bet ar skābekļa atomu. Turklāt hlorskābes struktūrformula parāda, ka visi skābekļa atomi nav līdzvērtīgi; hlorskābes molekulā divi skābekļa atomi saistīti

ar hlora atomu katrs ar divām valences saitēm, bet trešais skābekļa atoms saistīts vienlaikus ar hlora atomu un ūdeņraža atomu.

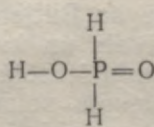
Apskatot struktūrformulas, iespējams, piemēram, izprast, kāpēc atšķiras ortofosforskābes H_3PO_4 , fosforpaskābes H_3PO_3 un fosforapskābes H_3PO_2 dažas īpašības. Katras šīs skābes molekulā ir trīs ūdeņraža atomi. Šo skābju struktūrformulas ir šādas:



ortofosforskābe



fosforpaskābe



fosforapskābe

Kā redzams, ortofosforskābes molekulā katrs ūdeņraža atoms saistīts ar skābekļa atomu. Visi šie ūdeņraža atomi spēj aizvietoties ar metālu atomiem, tāpēc H_3PO_4 ir trīsvērtīga skābe. Fosforpaskābes molekulā tikai divi ūdeņraža atomi tieši saistīti ar skābekļa atomiem un spēj aizvietoties ar metālu atomiem — šī skābe ir divvērtīga. Turpretī fosforapskābes molekulā ar skābekļa atomu tieši saistīts tikai viens ūdeņraža atoms, tāpēc šī skābe ir vienvērtīga.

Molekulu ķīmiskās uzbūves attēlošanai ar struktūrformulām ir īpaši svarīga nozīme, pētot organiskās vielas (sk. 163. §).

Struktūrformulas tikai attēlo secību, kādā atomi cits ar citu savienoti, bet neparāda atomu savstarpējo izvietojumu telpā. Ķīmiskās uzbūves attēlošana ar struktūrformulām pieļaujama tikai tādām vielām, kas sastāv no molekulām. Taču daudzas vielas sastāv nevis no molekulām, bet no atomiem (piemēram, silīcija karbīds SiC) vai no joniem (piemēram, nātrija hlorīds $NaCl$). Līdzīgu vielu struktūru nosaka to kristālrežģa tips, un tā sīkāk apskatīta V nodaļā.

Ķīmiskās uzbūves teorija izskaidroja izomērijas parādību, t. i., parādību, ka eksistē savienojumi, kuriem ir vienāds kvalitatīvais un kvantitatīvais sastāvs, bet atšķirīgas īpašības. Tādus savienojumus nosauca par izomēriem.

Izomērijas parādība sīki apskatīta organiskajā ķīmijā (sk. 162. §), jo tā raksturīga daudziem organiskajiem savienojumiem. Taču jāatceras, ka izomērija piemīt arī neorganiskajām vielām. Tā, piemēram, jau 1824. gadā J. Lībigs konstatēja, ka sprāgstošās skābes sudraba sālim $AgONC$ un ciānskābes sudraba sālim $AgNCO$ ir vienāds sastāvs, turpretī šo vielu īpašības stipri atšķiras. Ar izomērijas piemēriem sastapsimies, arī mācoties par kompleksajiem savienojumiem (sk. 205. §).

Izstrādājot ķīmiskās uzbūves teoriju, A. Butļerovs sev neizvirzīja uzdevumu noskaidrot ķīmiskās saites dabu, jo viņš saprata, ka ķīmija tajā laikā vēl nespēja atrisināt šo uzdevumu. Patiesi, lai varētu izstrādāt ķīmiskās saites teoriju, vispirms bija jānoskaidro atoma uzbūve. Tikai pēc tam, kad kļuva zināmas atoma elektron-

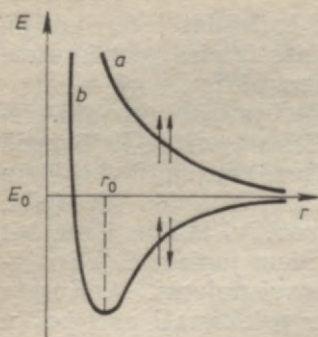
struktūras galvenās iezīmes, radās iespēja izstrādāt tādu teoriju. 1916. gadā amerikāņu fizikālkīmiķis G. Lūiss izteica pieņēmumu, ka ķīmiskā saite rodas, veidojoties elektronu pārim, kurš vienlaikus pieder diviem atomiem. Šī ideja nodereja par pamatu, izstrādājot kovalentās saites mūsdienu teoriju. Tajā pašā 1916. gadā vācu zinātnieks V. Kosels pieņēma, ka, reaģējot diviem atomiem, viens no tiem atdod elektronus, bet otrs tos piesaista. Tā rezultātā pirmais atoms pārvēršas par pozitīvi lādētu jonu, bet otrais atoms — par negatīvi lādētu jonu. Šiem joniem elektrostatiski pievelkoties, tad arī veidojas stabils savienojums. V. Kosela idejai tālāk attīstoties, izveidojās mūsdienu priekšstati par jonu saiti.

39. Kovalentā saite. Valences saišu metode. Kā jau zināms, stabila molekula var veidoties tikai tad, ja samazinās reaģējošo atomu veidotās sistēmas potenciālā enerģija. Lai aprakstītu elektronu stāvokli molekulā, būtu jāastāda Šrēdingera vienādojums atbilstošajai elektronu un atomu kodolu sistēmai un jāatrod tā atrisinājums, kas atbilst sistēmas minimālajai enerģijai. Taču, kā norādīts 31. §, nav izdevies iegūt precīzu Šrēdingera vienādojuma atrisinājumu daudzelektronu sistēmai. Tāpēc molekulas uzbūvi atbilstoši kvantu mehānikas priekšstatiem aprēķina tāpat kā daudzelektronu atomu uzbūvi, pamatojoties tikai uz Šrēdingera vienādojuma tuvināto aprēķinu.

Pirmoreiz līdzīgu tuvināto aprēķinu 1927. gadā izdarīja V. Heitlers un F. Londons, kuri aprēķināja ūdeņraža molekulas uzbūvi. Šie autori vispirms apskatīja divu ūdeņraža atomu veidoto sistēmu, abiem atomiem atrodoties lielā attālumā vienam no otra. Šādos apstākļos var ņemt vērā tikai katra elektrona mijiedarbību ar «savu» kodolu, bet visas pārējās mijiedarbības (kodolu savstarpējo atgrūšanos, katra elektrona mijiedarbību ar «svešo» kodolu, mijiedarbību starp elektroniem) var neievērot. Tādā gadījumā ir iespējams izteikt aplūkojamās sistēmas viļņu funkcijas atkarību no koordinātām un līdz ar to arī aprēķināt kopīgā elektronu mākoņa blīvumu jebkurā telpas punktā. (Jāatceras, ka elektrona mākoņa blīvums ir proporcionāls viļņu funkcijas kvadrātam — sk. 26. §).

Pēc tam V. Heitlers un F. Londons pieņēma, ka viņu aprēķinātā viļņu funkcijas atkarība no koordinātām saglabājas arī tad, ja ūdeņraža atomus satuvina. Taču šajā gadījumā jāņem vērā arī tās mijiedarbības (starp kodoliem, starp elektroniem utt.), kuras var neievērot, ja atomi atrodas stipri tālu viens no otra. Šīs papildu mijiedarbības tiek uzskatītas par zināmu labojumu, kas koriģē elektronu sākotnējo stāvokli brīvos ūdeņraža atomos.

Rezultātā V. Heitlers un F. Londons ieguva vienādojumus, kurus izmantojot, iespējams aprēķināt no diviem ūdeņraža atomiem sastāvošas sistēmas potenciālās enerģijas E atkarību no attāluma r starp šo atomu kodoliem. Izrādījās, ka aprēķina rezultāti atkarīgi no tā, vai mijiedarbojošos elektronu spiniem ir vienāda zīme vai pretēja zīme. Ja spinu virziens sakrīt (26. att., likne a), atomu



26. att. No diviem ūdeņraža atomiem sastāvošas sistēmas enerģija:

a — elektronu spinu virzieni ir vienādi; *b* — elektronu spinu virzieni ir pretēji; E_0 — enerģija sistēmai, kas sastāv no diviem ūdeņraža atomiem, starp kuriem nav mijiedarbības; r_0 — starpkodolu attālums ūdeņraža molekulā.

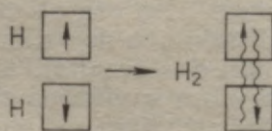
satuvinašana izraisa nepārtrauktu sistēmas enerģijas palielināšanos. Šajā gadījumā atomu tuvināšanai jāpatērē enerģija, tāpēc šāds process ir enerģētiski neizdevīgs un ķīmiskā saite starp atomiem nerodas. Ja spinu virziens ir pretējs (26. att., likne *b*), atomiem saturojoties līdz kaut kādam attālumam r_0 , sistēmas enerģija visu laiku samazinās. Kad $r=r_0$, sistēmai ir minimālā potenciālā enerģija, t. i., tā atrodas visstabilākajā stāvoklī. Atomus vēl vairāk tuvinot, sistēmas enerģija ātkal palielinās. Taču tas nozīmē, ka tad, ja atomu elektroniem ir pretēji vērsti spini, veidojas molekula H_2 — stabila sistēma, kas sastāv no diviem ūdeņraža atomiem, kuri atrodas noteiktā attālumā viens no otra.

Ķīmiskās saites veidošanās starp ūdeņraža atomiem ir elektronu mākoņu saplūšanas («pārklāšanās») rezultāts, kura noris, reaģējošajiem atomiem savstarpēji tuvojoties (27. att.). Tādas sav-

starpējas saplūšanas rezultātā negatīvā elektriskā lādiņa blīvums starpkodolu telpā palielinās. Pozitīvi lādētie atomu kodoli un elektronu mākoņu pārklāšanās apgabals savstarpēji pievelkas. Šī pievilkšanās ir spēcīgāka nekā vienādi lādēto elektronu savstarpējā atgrūšanās, tāpēc veidojas stabila molekula.

V. Heitlera un F. Londona aprēķinātās starpkodolu attāluma un saites enerģijas vērtības ūdeņraža molekulai, kuras vēlāk precizēja citi zinātnieki, izrādījās tuvas eksperimentāli noteiktajām šo lielumu vērtībām. Tas nozīmēja, ka tuvinājumi, kurus izmantoja V. Heitlers un F. Londons, atrisinot Šrēdingera vienādojumu, nerada būtiskas kļūdas un to lietošana ir attaisnojusies. Tādējādi no V. Heitlera un F. Londona pētījumiem varēja secināt, ka ķīmiskā saite ūdeņraža molekulā rodas, veidojoties abiem atomiem kopīgam elektronu pārim, kurā elektroniem ir pretēji vērsti spini.

Elektronu sapārošanos, veidojoties ūdeņraža molekulai, var attēlot ar šādu shēmu:



27. att. Atomu elektronu mākoņu pārklāšanās ūdeņraža molekulā (shēma).

Viļņuveida līnijas shēmā parāda, ka ūdeņraža molekulā katrs elektrons ieņem vietu abu atomu kvantu šūnās, t. i., elektrons kustas spēku laukā, kuru rada divi spēku centri — ūdeņražā atomu kodoli.

Tādu divelektronu divcentru saiti sauc par kovalento saiti.

Priekšstati par ķīmiskās saites veidošanās mehānismu, kurus radīja V. Heitlers un F. London attiecībā uz ūdeņražā molekulu, tika attiecināti arī uz sarežģītākām molekulām. Ķīmiskās saites teoriju, kas izstrādāta, pamatojoties uz šiem priekšstatiem, nosauca par valences saišu metodi (VS metodi). Šī metode teorētiski izskaidroja kovalentās saites svarīgākās īpašības, radīja iespēju izprast daudzu molekulu uzbūvi. Lai gan, kā uzziņāsim tālāk, šī metode tomēr nav universāla un vairākos gadījumos nespēj pareizi aprakstīt molekulu struktūru un īpašības (sk. 45. §), tai tomēr bija svarīga nozīme ķīmiskās saites teorijas izstrādāšanā atbilstoši kvantu mehānikas priekšstatiem, un tā savu nozīmi nav zaudējusi arī tagad.

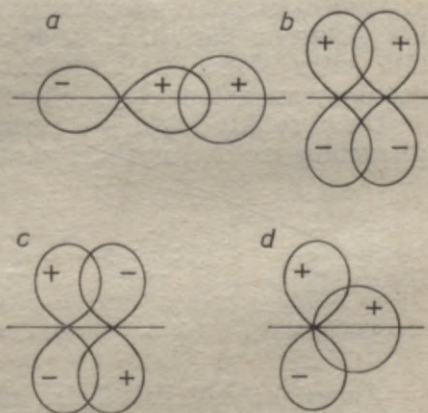
VS metode pamatojas uz šādām tēzēm.

1. Kovalento saiti veido divi elektroni ar pretēji vēršiem spiniem, turklāt šis elektronu pāris pieder diviem atomiem.

Tādas divelektronu divcentru saišu kombinācijas, kas atspoguļo molekulas elektronstruktūru, nosauca par valences shēmām.

2. Kovalentā saite ir jo izturīgāka, jo vairāk pārklājas elektronu mākoņi, starp kuriem notiek mijiedarbība.

Novērtējot elektronu mākoņu pārklāšanās pakāpi, jāievēro elektronu viļņu funkciju zīmes. Tā kā elektroniem piemīt viļņu īpašības, tad, mijiedarbojoties diviem elektroniem, veidojas kopējs «elektronu vilnis». Tur, kur abu sākotnējo viļņu amplitūdām ir vienādas zīmes, šos viļņus saskaitot, rodas summārais vilnis, kura amplitūda ir lielāka absolūtā vērtība nekā sākotnējām amplitūdām. Un otrādi, tur, kur sākotnējo viļņu amplitūdām ir pretējas zīmes, viļņus saskaitot, rodas summārais vilnis ar amplitūdu, kurai ir mazāka absolūtā vērtība, un viļņi «dzēš» viens otru. Taču, kā jau norādīts, elektronam viļņu amplitūdas vietā ir viļņu funkcija ψ (sk. 26. §). Tāpēc tajos telpas apgabalos, kur mijiedarbojoties elektronu viļņu funkcijām ir vienādas zīmes, izveidotā kopīgā elektronu mākoņa viļņu funkcija ir lielāka nekā izolēto atomu viļņu funkcijas ψ vērtība. Pie tam palielinās arī lielums ψ^2 , t. i., elektrona mākoņa blīvums. Sajā

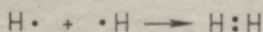


28. att. Dažādi elektronu mākoņu pārklāšanās gadījumi (shēma): a, b — pozitīvā pārklāšanās; c — negatīvā pārklāšanās; d — summārā pārklāšanās, kas vienāda ar nulli.

gadījumā notiek elektronu mākoņu *pozitīvā pārklāšanās*, kura izraisa kodolu savstarpēju pievilkšanos. Turpretī tajos telpas apgabalos, kur mijiedarbojošos elektronu viļņu funkcijām ir pretējas zīmes, summārās viļņu funkcijas absolūtā vērtība ir mazāka nekā izolētajiem atomiem. Šajā gadījumā lielums ψ^2 un tātad arī elektrona mākoņa blīvums samazinās. Tātad notiek elektronu mākoņu *negatīvā pārklāšanās*, kura izraisa kodolu savstarpēju atgrūšanos.

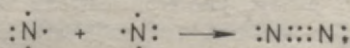
Daži iespējamie elektronu mākoņu pārklāšanās varianti, norādot atbilstošo viļņu funkciju zīmes, parādīti 28. attēlā.

Lai uzskatāmi attēlotu valences shēmas, parasti lieto šādu paņēmieni. Ārējās elektronu čaulas elektronus apzīmē ar punktiem, kurus novieto apkārt atoma ķīmiskajam simbolam. Diviem atomiem kopīgos elektronus novieto starp šo atomu ķīmiskajiem simboliem. Divkāršo vai trīskāršo saiti apzīmē attiecīgi ar diviem vai trim kopīgu punktu pāriem. Izmantojot šos apzīmējumus, ūdeņraža molekulas veidošanos var attēlot šādi:



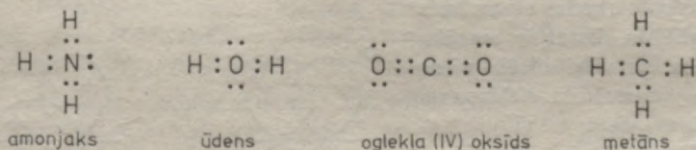
Šī shēma parāda, ka, diviem ūdeņraža atomiem savienojoties molekulā, katrs atoms iegūst stabilu divelektronu apvalku, kas līdzīgs hēlija atoma elektronu apvalkam.

Ar analogām shēmām var attēlot slāpekļa molekulas veidošanos



Diviem slāpekļa atomiem savienojoties molekulā, kopīgi kļūst trīs elektronu pāri, t. i., veidojas trīskāršā saite. Tā rezultātā katra atoma ārējā elektronu čaula papildinās līdz stabilai neona atoma astoņelektronu konfigurācijai.

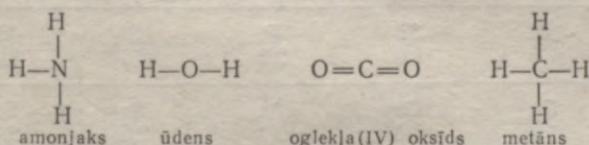
Dažu saliktu vielu — amonjaka, ūdens, oglekļa(IV) oksīda un metāna molekulu uzbūvi var attēlot ar šādām shēmām:



Amonjaka molekulā katru no trim ūdeņraža atomiem ar slāpekļa atomu saista kopīgs elektronu pāris (viens elektrons no ūdeņraža atoma, otrs — no slāpekļa atoma). Tādējādi slāpekļa atomam ārējā elektronu čaulā ir astoņi elektroni, bet katram ūdeņraža atoma kodolam apkārt riņķo divi elektroni, kuri veido stabilu hēlija atoma elektronu apvalku. Tādi paši elektronu apvalki ūdeņ-

raža atomiem ir arī ūdens molekulā un metāna molekulā. Oglekļa(IV) oksīda molekulā, kur oglekļa atomu ar katru skābekļa atomu saista divi kopīgi elektronu pāri, t. i., divkāršā saite, visu triju atomu ārējām elektronu čaulām ir astoņelektronu konfigurācija.

No apskatītajām shēmām redzams, ka katrs elektronu pāris, kas saista divus atomus, atbilst vienai svītriņai, ar kuru attēlo valences saiti struktūrformulās:



Tādu kopīgu elektronu pāru skaitu, kuri saista dotā elementa atomu ar citiem atomiem, vai, citiem vārdiem, kovalento saišu skaitu, kuras veido dotā elementa atoms, sauc par elementa kovalenci atbilstošajā savienojumā. Tā, piemēram, slāpekļa kovalence N_2 un NH_3 molekulās ir trīs, skābekļa kovalence H_2O un CO_2 molekulās ir divi, bet oglekļa kovalence CH_4 un CO_2 molekulās — četri.

40. Nepolārā un polārā kovalentā saite. Ja divatomu molekula sastāv no viena elementa atomiem, piemēram, H_2 , N_2 , Cl_2 u. tml., tad katrs elektronu mākonis, kuru veido kopīgs elektronu pāris un ar kura līdzdalību rodas kovalentā saite, telpā sadalās simetriski attiecībā pret abu atomu kodoliem. Šādā gadījumā kovalento saiti sauc par nepolāro jeb homeopolāro kovalento saiti. Ja turpretī divatomu molekula sastāv no dažādu elementu atomiem, tad kopīgais elektronu mākonis novirzīts tuvāk vienam no atomiem, tā ka lādiņa sadalījumā rodas asimetrija. Tādos gadījumos kovalento saiti sauc par polāro jeb heteropolāro kovalento saiti.

Laik novērtētu kāda elementa atoma spēju pievilkt sev tuvāk kopīgo elektronu pāri, izmanto lielumu, ko sauc par relatīvo elektronegativitāti. Jo lielāka kāda atoma elektronegativitāte, jo spēcīgāk tas pievelk kopīgo elektronu pāri. Citiem vārdiem, ja kovalentā saite veidojas starp diviem dažādu elementu atomiem, kopīgais elektronu mākonis novirzās tuvāk elektronegātīvākajam atomam, un jo vairāk, jo lielāka ir atšķirība starp reaģējošo atomu elektronegativitātēm. Dažu elementu atomu elektronegativitātes vērtības attiecībā pret fluora elektronegativitāti, kura pieņemta vienāda ar 4, sakopotas 7. tabulā.*

* Atoma relatīvā elektronegativitāte nav konstants lielums — tā atkarīga gan no tā, kāda vērtība ir atomam atbilstošajā savienojumā, gan arī no tā, ar kādu citu elementu atomiem šis atoms savienots. Tāpēc 7. tabulā dotie skaitļi var noderēt tikai, lai novērtētu, uz kura atoma pusē novirzās elektroni, veidojoties molekulām.

Atomu relatīvā elektronegativitāte

H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,98	1,5	2,0	2,5	3,07	3,50	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,2	1,6	1,8	2,2	2,6	3,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,04	1,8	1,8	2,1	2,5	2,8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,89	0,99	1,5	1,8	1,8	2,1	2,6

Kā redzams 7. tabulā, elektronegativitāte likumsakarīgi mainās atkarībā no elementa vietas periodiskajā sistēmā. Katra perioda sākumā atrodas elementi ar vismazāko elektronegativitāti — tipiskie metāli, bet perioda beigās (pirms cēlgāzēm) — elementi ar vislielāko elektronegativitāti, t. i., tipiskie nemetāli. Vienas un tās pašas apakšgrupas elementiem līdz ar kodola lādiņa palielināšanos elektronegativitātei ir tendence samazināties. Tādējādi, jo tipiskāks metāls ir elements, jo mazāka ir tā elektronegativitāte un, jo tipiskāks nemetāls ir elements, jo lielāka ir tā elektronegativitāte.

Kopīgā elektronu mākoņa novirzīšanās, veidojoties polārajai kovalentajai saitei, ir par cēloni tam, ka negatīvā elektriskā lādiņa vidējais blīvums vairāk elektronegativā atoma tuvumā ir lielāks, bet mazāk elektronegativā atoma tuvumā — mazāks. Tā rezultātā pirmais atoms iegūst negatīvā lādiņa pārākumu, bet otrais atoms — pozitīvā lādiņa pārākumu. Šos lādiņus sauc par atomu efektīvajiem lādiņiem, kādi tiem ir molekulā.

Tā, piemēram, hlorūdeņraža molekulā kopīgais elektronu pāris novirzīts uz vairāk elektronegativā hlora atoma pusi, tāpēc hlora atoms iegūst negatīvu efektīvo lādiņu, kas ir vienāds ar 0,17 elektrona lādiņa, bet ūdeņraža atoms iegūst pēc absolūtās vērtības tikpat lielu pozitīvu efektīvo lādiņu. Tātad HCl molekula ir polāra molekula. To var uzskatīt par sistēmu, kas sastāv no diviem pēc absolūtās vērtības vienādiem, bet pretējas zīmes lādiņiem, kuri atrodas noteiktā attālumā viens no otra. Tādas sistēmas sauc par elektriskajiem dipoliem. Lai gan dipola summārais lādiņš ir nulle, telpā ap dipolu veidojas elektriskais lauks, kas parādīts 29. attēlā. Šī lauka spriegums proporcionāls molekulas dipolmomentam μ , kas ir elektrona lādiņa q absolūtās vērtības rei-

zinājums ar attālumu l starp pozitīvā un negatīvā lādiņa centriem molekulā:

$$\mu = ql$$

Molekulas dipolmoments ir kvantitatīvs tās polaritātes mērs. Molekulu dipolmomentus parasti mēra debajos (D)*:

$$1D = 0,333 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Molekula ir jo polārāka, jo kopīgais elektronu pāris vairāk novirzīts pie viena no atomiem, t. i., jo lielāki ir atomu efektīvie lādiņi un jo lielāks dipola garums l . Tāpēc rindā, kuru veido analogas uzbūves molekulas, dipolmoments pieaug, palielinoties molekulu veidojošo atomu elektronegativitāšu starpībai. Piemēram, HCl, HBr un HI dipolmomenti vienādi attiecīgi ar 1,04, 0,79 un 0,38 D. Tas saistīts ar molekulu veidojošo atomu elektronegativitāšu starpības samazināšanos, pārejot no HCl uz HBr un HI (sk. 7. tab.).

Daudzatomu molekulas arī var būt nepolāras, ja lādiņu sadalījums ir simetrisks, vai polāras, ja lādiņu sadalījums ir asimetrisks. Otrajā gadījumā molekulas dipolmoments nav vienāds ar nulli.

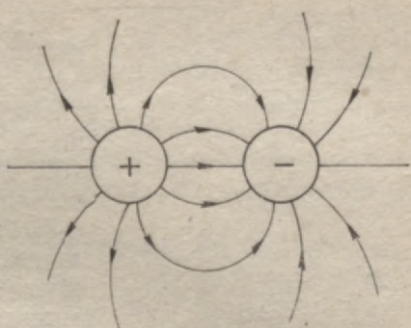
Daudzatomu molekulā katrai saitei var būt noteikts dipolmoments, kas raksturo tās polaritāti. Pie tam jāņem vērā ne tikai dipolmomenta vērtība, bet arī tā virziens, t. i., katras saites dipolmoments jāuzskata par vektoru. Tad molekulas summārais dipolmoments kopumā vienāds ar atsevišķo saišu dipolmomentu summu. Parasti uzskata, ka dipolmoments vērsts no dipola pozitīvā pola uz negatīvo polu.

Molekulu dipolmomentus var noteikt eksperimentāli, izmērot atbilstošajām vielām dažas īpašības, piemēram, dielektrisko caurlaidību**. Tādā veidā noteiktas dipolmomenta vērtības satur svarīgu informāciju par molekulu ģeometrisko struktūru.

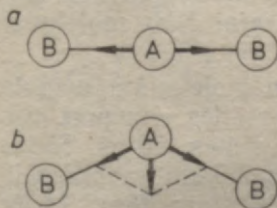
30. att. Atsevišķu saišu dipolmomenti dažādās uzbūves AB_2 tipa molekulās: a — lineāra molekula; b — leņķiska molekula. Ar resnāku bultīņu parādīts molekulas summārais dipolmomenta vektors.

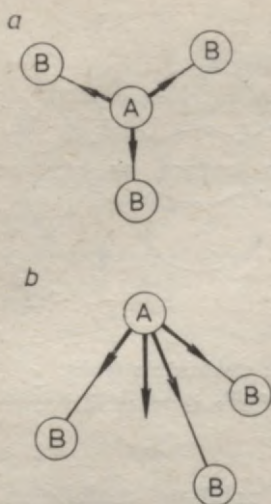
* Šī vienība tā nosaukta par godu holandiešu fiziķim P. De b a j a m, kurš pazīstams ar saviem darbiem cietvielu fizikā, rentgenstruktūranalizē un polāro šķidrumu teorijā.

** Par vielas dielektrisko caurlaidību sauc skaitli, kas rāda, cik reizi mijiedarbība starp lādiņiem dotajā vielā ir vājāka nekā vakuumā.



29. att. Dipola elektriskais lauks. Ar bultīņām parādīti spēka līniju virzieni.





31. att. Atsevišķu saišu dipolmomenti AB_3 tipa molekulās:

a — plaknes trīsstūris; *b* — piramīda. Ar resnāku bultiņu parādīts molekulas summārā dipolmomenta vektors.

Tā, piemēram, 30. attēlā shematiski parādīta AB_2 tipa molekulu iespējamā uzbūve. Atsevišķo saišu A—B dipolmomentu vektori attēloti ar bultiņām, kuru virziens no A uz B. Lineāras uzbūves molekulai (30. att. *a*) divu saišu A—B pēc vērtības vienādie dipolmomenti ir pretēji vērsti. Tātad tādas molekulas dipolmoments vienāds ar nulli. Ja uzbūve ir leņķiska (30. att. *b*), divu saišu A—B dipolmomentu vektoru summa nav nulle, tādai molekulai ir dipolmoments un tā ir polāra. Tāpēc par AB_2 tipa molekulas ģeometrisku uzbūvi var spriest pēc tā, vai šai molekulai ir dipolmoments vai arī tā nav. Tā, piemēram, pēc tā, ka CO_2 molekula ir nepolāra, bet SO_2 molekulai ir dipolmoments ($\mu = 1,61$ D), var secināt, ka pirmajai molekulai ir lineāra uzbūve, bet otrajai molekulai — leņķiska uzbūve.

31. attēlā parādītas AB_3 tipa molekulas iespējamās uzbūves shēmas. Ja molekulai ir plaknes trīsstūra forma (31. att. *a*), tad atsevišķo saišu dipolmomentu vektoru summa vienāda ar nulli — molekula ir

nepolāra. Ja molekulai ir piramīdiska uzbūve (31. att. *b*), tad tās summārais dipolmoments nav nulle — molekula ir polāra. Tādējādi var secināt, ka BF_3 molekulai, kuras dipolmoments vienāds ar nulli, ir plakniska uzbūve, bet polārajai NH_3 molekulai ($\mu = 1,46$ D) ir piramīdas forma.*

Molekulu polaritāte stipri ietekmē no šīm molekulām veidoto vielu īpašības. Polārās molekulas cenšas orientēties cita pret citu ar tiem molekulas galiem, kuriem ir pretējas zīmes lādiņš. Tādas dipola-dipola mijiedarbības sekas ir polāro molekulu savstarpējā pievilkšanās, kā arī saistības pastiprināšanās starp tām. Tāpēc vielām, kuras sastāv no polārām molekulām, parasti ir augstāka kušanas temperatūra un viršanas temperatūra nekā vielām, kuru molekulas ir nepolāras.

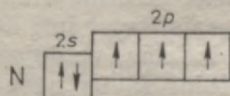
Ja vielu, kura sastāv no polārām molekulām vai kurai ir jonu struktūra, šķīdina šķīdumā, kas arī sastāv no polārām molekulām, starp šķīdinātāja molekulārajiem dipoliem un šķīdināmās vielas molekulām vai kristāliem rodas dipola-dipola vai jona-dipola mijiedarbības elektrostatiskie spēki, kas sekmē šķīdināmās

* Jāņem vērā, ka molekulas dipolmomentu ietekmē ne vien atsevišķo saišu polaritāte un molekulas ģeometriskā uzbūve, bet arī nedalītie elektronu pāri, kas atrodas hibridizētajās orbitālēs (sk. 134. lpp.).

vielas sadalīšanos jonos (sk. 83. §). Tāpēc šķīdriem, kas sastāv no polārām molekulām, izpaužas jonizējošu šķīdinātāju īpašības, t. i., tie sekmē tajos izšķīdināto vielu elektrolītisko disociāciju. Tā, piemēram, hlorūdeņradis šķīst gan ūdenī, gan benzolā, taču hlorūdeņraža šķīdumi ūdenī labi vada elektrisko strāvu — tāpat HCl molekulas praktiski pilnīgi disociējušas jonos —, turpretī HCl šķīdumiem benzolā nepiemīt kaut cik vērā ņemama elektrovadītspēja.

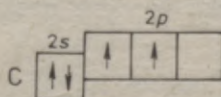
41. Kovalentās saites veidošanās mehānismi. Kā jau minēts, kopīgais elektronu pāris, ar kura līdzdalību rodas kovalentā saite, var veidoties no nesapārotajiem elektroniem, kuri ir neierosinātos atomos, kas savstarpēji iedarbojas. Tā tas notiek, veidojoties, piemēram, tādām molekulām kā H_2 , HCl un Cl_2 . Šajos gadījumos katram atomam ir viens nesapārots elektrons; reaģējot diviem tādiem atomiem, veidojas kopīgs elektronu pāris — rodas kovalentā saite.

Neierosinātā slāpekļa atomā ir trīs nesapāroti elektroni:

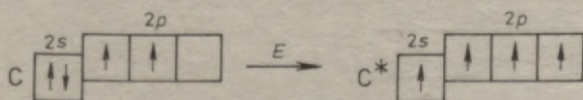


Tāpat ar nesapārotajiem elektroniem slāpekļa atoms var piedalīties triju kovalento saišu veidošanā. Tas arī notiek, piemēram, N_2 vai NH_3 molekulās, kurās slāpekļa kovalence ir 3.

Taču kovalento saišu skaits var arī būt lielāks par neierosinātā atomā esošo nesapārotu elektronu skaitu. Tā, piemēram, oglekļa atomā ārējās elektronu čaulas struktūru neierosinātā stāvoklī attēlo šāda shēma:

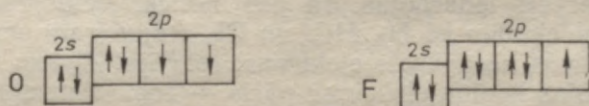


Izmantojot nesapārotos elektronus, oglekļa atoms var veidot divas kovalentās saites. Taču ogleklim raksturīgi savienojumi, kuros katru oglekļa atomu ar blakus esošajiem atomiem saista četras kovalentās saites, piemēram, CO_2 , CH_4 utt. Tas iespējams tāpēc, ka, patērējot zināmu daudzumu enerģijas, var panākt, ka viens no atomā esošajiem 2s elektroniem pāriet 2p apakšlīmenī. Tādējādi atoms pāriet ierosinātā stāvoklī, bet nesapārotu elektronu skaits palielinās. Tādu atoma ierosināšanas procesu, kurā notiek elektronu pāra sadalīšanās, var attēlot ar šādu shēmu, kurā ierosinātais stāvoklis atzīmēts ar zvaigznīti pie elementa simbola:



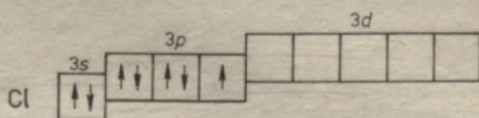
Līdz ar to oglekļa atoma ārējā elektronu čaulā atrodas četri nesapāroti elektroni, tātad ierosinātais oglekļa atoms var piedalīties četru kovalento saišu veidošanā. Pie tam enerģija, kura izdalās, palielinoties kovalento saišu skaitam, ir lielāka par to enerģiju, kas jāpatērē, lai atoms pārietu ierosinātā stāvoklī.

Ja atoma ierosināšana, kuras rezultātā palielinās nesapārotu elektronu skaits, saistīta ar ļoti lielu enerģijas patēriņu, tad šo patēriņu nekompensē enerģija, kas izdalās, veidojoties jaunām saitēm, un šis process kopumā ir enerģētiskā ziņā neizdevīgs. Tā, piemēram, skābekļa un fluora atomiem ārējā elektronu čaulā nav brīvu orbitāļu:

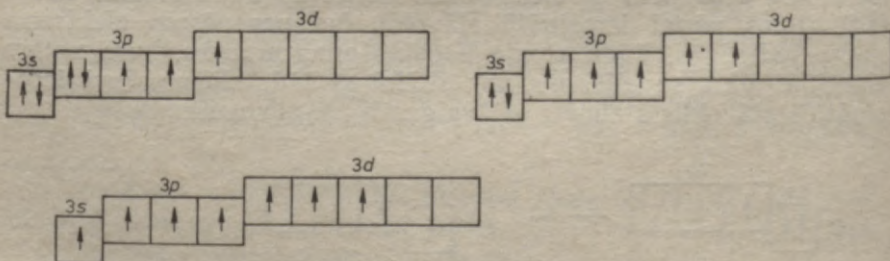


Šajā gadījumā nesapārotu elektronu skaita palielināšanās iespējama tikai tad, ja viens no elektroniem pāriet nākamajā enerģijas līmenī, t. i., 3s stāvoklī. Taču tāda pāreja saistīta ar ļoti lielu enerģijas patēriņu, kuru nesedz enerģija, kas izdalās, veidojoties jaunām saitēm. Tāpēc skābekļa atoms, izmantojot savus nesapārotos elektronus, var veidot ne vairāk par divām kovalentajām saitēm, bet fluora atoms — tikai vienu kovalentu saiti. Patiesi, šiem elementiem raksturīga pastāvīga kovalence — skābeklim tā vienāda ar divi, bet fluoram — ar vienu.

Trešā perioda un turpmāko periodu elementiem ārējā elektronu čaulā ir *d* apakšlīmenis, uz kuru var pāriet ārējās elektronu čaulas *s* un *p* elektroni, ja tos ierosina. Tāpēc šajā gadījumā rodas papildu iespēja palielināties nesapārotu elektronu skaitam. Tā, piemēram, hlora atoms, kuram neierosinātā stāvoklī ir viens nesapārots elektrons,

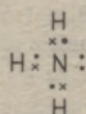


ja tam pievada zināmu enerģijas daudzumu, var pāriet ierosinātā stāvoklī (Cl^*), kurā tam var būt trīs, pieci vai septiņi nesapāroti elektroni:



Tāpēc atšķirībā no fluora atoma hlora atoms var veidot ne tikai vienu kovalento saiti, bet arī trīs, piecas vai septiņas kovalentās saites. Tā, piemēram, hlorpaskābē HClO_2 hlora kovalence ir trīs, hlorskābē HClO_3 — pieci, bet perhlorskābē HClO_4 — septiņi. Analogi tam sēra atoms, kuram arī ir neaizņemts $3d$ apakšlīmenis, var pāriet ierosinātā stāvoklī, kurā tam ir četri vai seši nesapāroti elektroni, un piedalīties ne tikai divu kovalento saišu veidošanā — tāpat kā skābekļa atoms, bet arī četru vai sešu kovalento saišu veidošanā. Tieši tāpēc eksistē savienojumi, kuros sēra kovalence ir četri (SO_2 , SCl_4) vai seši (SF_6).

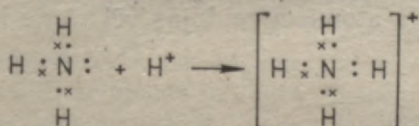
Daudzos gadījumos kovalento saišu veidošanā piedalās arī atoma ārējā elektronu čaulā esošie sapārotie elektroni. Apskatīsim, piemēram, amonjaka molekulas elektronstruktūru:



Tajā ar punktiem apzīmēti elektroni, kuri sākotnēji piederējuši slāpekļa atomam, bet ar krustiņiem — elektroni, kuri piederējuši ūdeņraža atomiem. No slāpekļa atoma astoņiem ārējās elektronu čaulas elektroniem seši veido trīs kovalentās saites un ir kopīgi slāpekļa atomam un ūdeņraža atomiem. Taču divi elektroni pieder tikai slāpekļa atomam un veido nedalītu elektronu pāri. Tāds elektronu pāris arī var veidot kovalento saiti ar citu atomu, ja šī atoma ārējā elektronu čaulā ir brīva orbitāle. Brīva $1s$ orbitāle ir, piemēram, ūdeņraža jonam H^+ , kuram vispār nav elektronu:



Tāpēc, amonjaka molekulai NH_3 reaģējot ar ūdeņraža jonu, starp tiem rodas kovalentā saite. Slāpekļa atoma nedalītais elektronu pāris kļūst kopīgs diviem atomiem un veidojas amonijajons NH_4^+ :

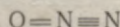


Šajā gadījumā kovalento saiti veido elektronu pāris, kas sākotnēji piederējis vienam atomam (elektronu pāra donoram), un otra atoma (elektronu pāra akceptora) brīvā orbitāle. Tādu kovalentās saites veidošanās mehānismu sauc par donora akceptora mehānismu. Aplūkotajā piemērā elektronu pāra donors ir slāpekļa atoms, bet elektronu pāra akceptors — ūdeņraža atoms.

Eksperimentāli noteikts, ka amonija jonā visas četras N—H saites visādā ziņā ir līdzvērtīgas. No tā var secināt, ka saite, kas veidojusies pēc donoraakceptorā mehānisma, pēc īpašībām neatšķiras no kovalentās saites, kuru veido reaģējošo atomu nesapārotie elektroni.*

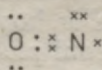
Cits piemērs, kad molekulā ir saite, kas veidojusies pēc donoraakceptorā mehānisma, ir slāpekļa(I) oksīda N_2O molekula.

Agrāk šī savienojuma struktūrformulu attēloja šādi:

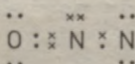


Saskaņā ar šo formulu centrālo slāpekļa atomu ar blakus atomiem saista piecas kovalentās saites, tātad šī atoma ārējā elektronu čaulā atrodas desmit elektroni (pieci elektronu pāri). Taču tāds secinājums ir pretrunā ar slāpekļa atoma elektronstruktūru, jo tā ārējā L čaulā ir pavisam četras orbitāles (viens s orbitāle un trīs p orbitāles) un tajā nevar atrasties vairāk par astoņiem elektroniem. Tāpēc iepriekš minēto struktūrformulu nevar atzīt par pareizu.

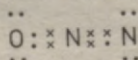
Apskatīsim slāpekļa(I) oksīda elektronstruktūru, pie tam atsevišķo atomu elektronus pārmaiņus apzīmēsim ar punktiem vai krustiņiem. Skābekļa atoms, kuram ir divi nesapāroti elektroni, ar centrālo slāpekļa atomu veido divas kovalentās saites:



Izmantojot nesapāroto elektronu, kurš atlicis centrālajam slāpekļa atomam, tas veido kovalento saiti ar otru slāpekļa atomu:



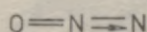
Tādējādi skābekļa atoma un centrālā slāpekļa atoma ārējās elektronu čaulas ir aizpildītas — abiem atomiem veidojas stabila astoņelektronu konfigurācijas. Taču malējā slāpekļa atoma ārējā elektronu čaulā ir tikai seši elektroni, tātad šis atoms var kļūt par vēl viena elektronu pāra akceptoru. Turpretī tam blakus esošajam — centrālajam slāpekļa atomam ir nedalīts elektronu pāris, tāpēc šis atoms var būt elektronu donors. Tādējādi pēc donoraakceptorā mehānisma starp slāpekļa atomiem veidojas vēl viena kovalentā saite:



Tagad katram no trim atomiem, kuri ietilpst N_2O molekulā, ārējā elektronu čaulā ir stabila astoņelektronu konfigurācija. Ja

* Kovalento saiti, kas veidojusies pēc donoraakceptorā mehānisma, dažreiz sauc vienkārši par donoraakceptoru saiti. Taču ar šo terminu jāsaprot nevis īpašs saites veids, bet tikai noteikts kovalentās saites veidošanās mehānisms.

kovalento saiti, kura veidojusies pēc donoraakceptorā mehānisma, kā tas pieņemts, apzīmē ar bultiņu, kura vērsta no atoma — elektronu donora uz atomu — elektronu akceptoru, tad slāpekļa(I) oksīda struktūrformulu var uzrakstīt šādi:



Tādējādi slāpekļa(I) oksīda molekulā centrālā slāpekļa atoma kovalence ir četri, bet malējā slāpekļa atoma kovalence — divi.

No apskatītajiem piemēriem redzams, ka atomiem ir dažādas iespējas veidot kovalentās saites. Tās var veidoties, gan izmantojot neierosināta atoma nesapārotos elektronus, gan arī izmantojot tos nesapārotos elektronus, kuri rodas, atomu ierosinot (sadalot elektronu pārus), un, visbeidzot, kovalentā saite var veidoties pēc donoraakceptorā mehānisma. Tomēr kovalento saišu kopējais skaits, kuras var veidot kāds atoms, ir ierobežots. To nosaka kopējais valences orbitāļu skaits, t. i., to orbitāļu skaits, kuru izmantošana kovalento saišu veidošanai ir enerģētiski izdevīga. Kvantu mehānikas aprēķini parāda, ka pie valences orbitālēm pieder ārējās elektronu čaulas s un p orbitāles un priekšpēdējās elektronu čaulas d orbitāles. Dažos gadījumos, kā mēs redzējam piemēros, kuros apskatīti hlora un sēra atomi, par valences orbitālēm tiek izmantotas arī ārējās elektronu čaulas d orbitāles.

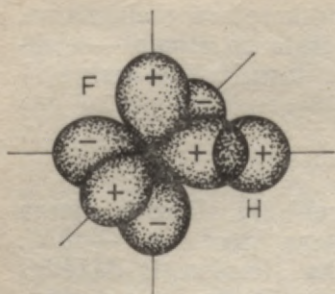
Visu otrā perioda elementu atomiem ārējā elektronu čaulā ir četras orbitāles, bet priekšpēdējā elektronu čaulā nav d orbitāļu. Tātad šo atomu valences orbitālēs nevar atrasties vairāk par astoņiem elektroniem. Tas nozīmē, ka otrā perioda elementu maksimālā kovalence ir četri.

Trešā perioda un turpmāko periodu elementu atomi kovalento saišu veidošanai var izmantot ne vien s un p orbitāles, bet arī d orbitāles. Ir zināmi d elementu savienojumi, kuros kovalento saišu veidošanā piedalās ārējās elektronu čaulas s un p orbitāles un priekšpēdējās elektronu čaulas visas piecas d orbitāles; līdzīgos gadījumos atbilstošā elementa kovalence sasniedz deviņi.

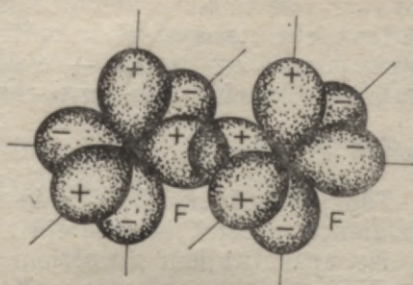
Atomu spēju piedalīties ierobežota skaita kovalentā saišu veidošanā sauc par kovalentās saites piesātināmību.

42. Kovalentās saites virziens. Molekulas īpašības, tās spēja ķīmiski reaģēt ar citām molekulām (reaģētspēja) ir atkarīga ne tikai no tā, cik stipras ir ķīmiskās saites molekulā, bet arī no molekulas telpiskās uzbūves. Ķīmijas nodaļu, kura pēta molekulu ģeometrisko struktūru, to telpisko uzbūvi, sauc par stereokīmiju.

Iepriekš (sk. 39. §) jau minēts, ka kovalentās saites veidojas, pārklājoties savstarpēji iedarbojošos atomu valences elektronu mākoņiem. Taču tāda pārklāšanās iespējama tikai tad, ja pastāv noteikta elektronu mākoņu savstarpēja orientācija. Pie tam pārklāšanās apgabals izvietojas noteiktā virzienā attiecībā pret atomiem, kas savstarpēji iedarbojas. Citiem vārdiem, kovalentajai saitei ir virziens.



32. att. Fluora atoma $2p$ elektronu mākoņa un ūdeņraža atoma $1s$ elektronu mākoņa pārklāšanās, HF molekulā veidojoties σ saitei (shēma):
«+» un «-» — viļņu funkcijas zīmes.



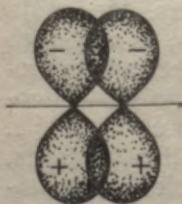
33. att. Fluora atomu $2p$ elektronu mākoņu pārklāšanās, F_2 molekulā veidojoties σ saitei (shēma).

Tā, piemēram, ūdeņraža molekulā (sk. 27. att.) atomāro s elektronu mākoņu pārklāšanās notiek tās taisnes virzienā, kura savieno reaģējošo atomu kodolus, t. i., saites ass tuvumā. Šādi izveidojušos kovalento saiti sauc par σ saiti (sigma saiti).

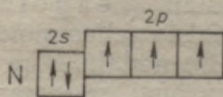
σ saites veidošanā var piedalīties arī p elektronu mākoņi, kas orientēti saites ass virzienā. Tā, piemēram, HF molekulā (32. att.) kovalentā σ saite rodas, pārklājoties ūdeņraža atoma $1s$ elektrona mākonim un fluora atoma $2p$ elektrona mākonim. Ķīmiskā saite F_2 molekulā (33. att.) arī ir σ saite; to veido divu fluora atomu $2p$ elektronu mākoņi.

Mijiedarbojoties p elektronu mākoņiem, kuri orientēti perpendikulāri saites asij (34. att.), veidojas nevis viens pārklāšanās apgabals, bet gan divi pārklāšanās apgabali, kas atrodas šīs ass abās pusēs. Tādu kovalento saiti sauc par π saiti (pī saiti).

Apskatīsim slāpekļa molekulas N_2 veidošanos. Katram slāpekļa atomam ir trīs nesapāroti $2p$ elektroni:

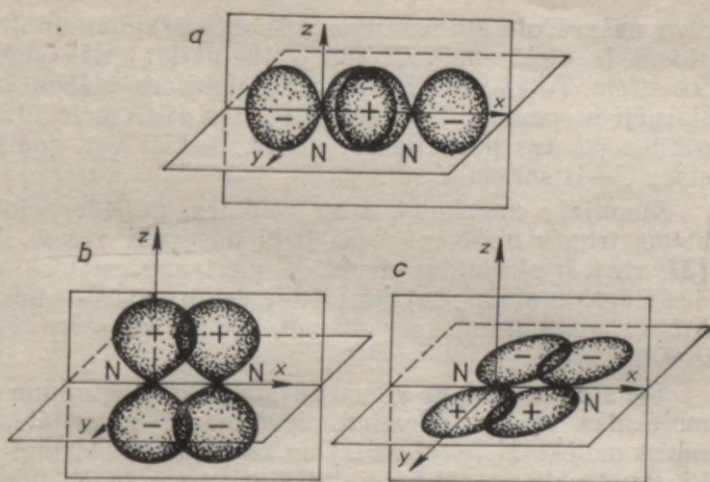


34. att. p elektronu mākoņu pārklāšanās, veidojoties π saitei (shēma).



kuru elektronu mākoņi orientēti trijos savstarpēji perpendikulāros virzienos.

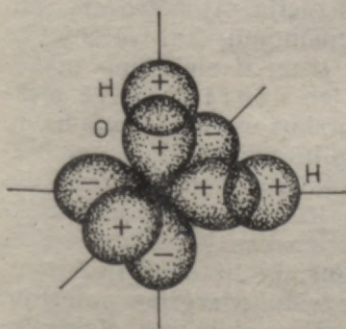
35. attēlā parādīta p elektronu mākoņu pārklāšanās N_2 molekulā (ērtības labad p_x , p_y un p_z mākoņu pārklāšanās attēli parādīti atsevišķi). Kā redzams 35. attēlā, slāpekļa atomi N_2 molekulā



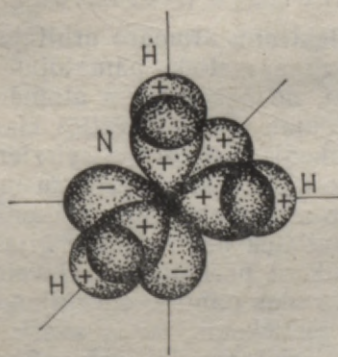
35. att. $2p$ elektronu mākoņu pārklāšanās N_2 molekulā (shēma):
 a — σ saite; b, c — π saites.

saistīti ar trim kovalentajām saitēm. Taču šīs saites nav līdzvērtīgas — viena no tām ir σ saite, bet divas pārējās — π saites. Secinājumu, ka slāpekļa molekulā visas saites nav līdzvērtīgas, apstiprina tas, ka enerģija, kas nepieciešama šo saišu pārraušanai, ir atšķirīga.

Pamatojoties uz priekšstatu par kovalento saišu virzienu, iespējams izskaidrot atomu savstarpējo izvietojumu daudzatomu molekulās. Tā, piemēram, veidojoties ūdens molekulai, skābekļa atoma



36. att. Ķīmisko saišu veidošanās ūdens molekulā (shēma).



37. att. Ķīmisko saišu veidošanās amonjaka molekulā (shēma).

divu nesapāroto $2p$ elektronu mākoņi pārklājas ar divu ūdeņraža atomu $1s$ elektronu mākoņiem; šis pārklāšanās shēma parādīta 36. attēlā. Tā kā skābekļa atoma p elektronu mākoņi orientēti savstarpēji perpendikulāros virzienos, tad H_2O molekulai ir leņķiska uzbūve, kā tas parādīts 36. attēlā, turklāt var domāt, ka leņķis starp $O-H$ saitēm ir 90° .

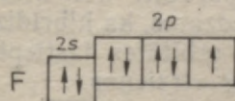
Amonjaka molekulai, kura veidojas, mijiedarbojoties slāpekļa atoma trim p elektroniem ar triju ūdeņraža atomu s elektroniem (37. att.), ir piramīdas struktūra, pie tam piramīdas virsotnē atrodas slāpekļa atoms, bet tās pamatnes virsotnēs — ūdeņraža atomi. Arī šajā gadījumā var domāt, ka leņķi starp $N-H$ saitēm ir 90° .

Sie secinājumi par atomu savstarpējo izvietojumu NH_3 un H_2O molekulās atbilst īstenībai. Ievērojamā polaritāte, kas piemīt ūdens molekulai ($\mu = 1,84$ D) un amonjaka molekulai ($\mu = 1,46$ D), kā arī struktūras pētījumu dati liecina par to, ka ūdens molekulai ir leņķiska uzbūve, bet NH_3 molekulai ir piramīdas forma. Taču leņķi starp saitēm, t. i., valences leņķi nav 90° ; ūdens molekulā leņķis HOH ir $104,5^\circ$, bet amonjaka molekulā leņķis HNH vienāds ar $107,3^\circ$.

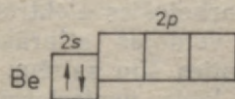
Lai izskaidrotu, kāpēc valences leņķi H_2O un NH_3 molekulās atšķiras no 90° , jāņem vērā, ka molekulas stabilam stāvoklim atbilst tāda molekulas ģeometriskā struktūra un tāds atomu ārējo elektronu čaulu elektronu mākoņu telpiskais izvietojums, kuriem atbilst molekulas minimāla potenciālā enerģija. Tāpēc, veidojoties molekulai, atomāro elektronu mākoņu forma un savstarpējais izvietojums mainās salīdzinājumā ar šo elektronu mākoņu formu un savstarpējo izvietojumu brīvos atomos. Tā rezultātā valences elektronu mākoņi pilnīgāk pārklājas, un tātad izveidojas stiprākas kovalentās saites. Valences saišu metodē tādu atoma elektronstruktūras pārkārtošanos apskata, pamatojoties uz priekšstatu par atomāro orbitāļu hibridizāciju.

43. Elektronu atomāro orbitāļu hibridizācija. Atomāro orbitāļu hibridizācijas metode pamatojas uz pieņēmumu, ka, veidojoties molekulai, no sākotnējiem atomāriem s , p un d elektronu mākoņiem veidojas tādi līdzvērtīgi «jauktie» jeb hibridizētie elektronu mākoņi, kuri izstiepti virzienā uz blakus esošajiem atomiem, līdz ar to hibridizētie elektronu mākoņi pilnīgāk pārklājas ar blakus esošo atomu elektronu mākoņiem. Tādai elektronu mākoņu deformēšanai tiek patērēta enerģija. Taču, jo vairāk valences elektronu mākoņi pārklājas, jo izveidojas stiprākas ķīmiskās saites, un tātad rodas papildu enerģijas ieguvums. Ja šis enerģijas ieguvums ir pietiekams, lai ar uzviju kompensētu enerģijas patēriņu, kāds nepieciešams, lai deformētu sākotnējos atomāros elektronu mākoņus, tāda hibridizācija galarezultātā izraisa izveidojušās molekulas potenciālās enerģijas samazināšanos un tātad šīs molekulas stabilitātes palielināšanos.

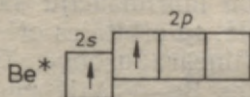
Kā hibridizācijas piemēru apskatīsim berilija fluorīda BeF_2 molekulas veidošanos. Katram fluora atomam, kas ietilpst šīs molekulas sastāvā, ir viens nesapārots elektrons



kurš piedalās kovalentās saites veidošanā. Berilija atomam neierosinātā stāvoklī ($1s^2 2s^2$) nesapārotu elektronu nav:

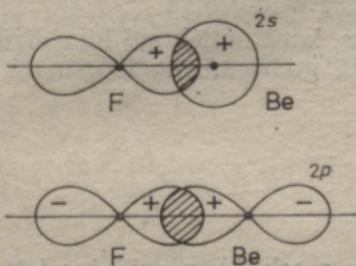


Lai berilija atoms varētu piedalīties ķīmiskās saites veidošanā, tam jāpāriet ierosinātā stāvoklī ($1s^2 2s^1 2p^1$):



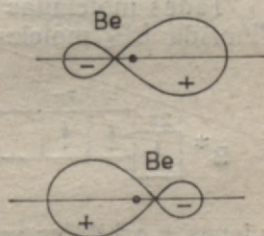
Ierosinātajam berilija atomam Be^* ir divi nesapāroti elektroni; viena nesapārotā elektrona mākonis atbilst $2s$ stāvoklim, bet otra nesapārotā elektrona mākonis — $2p$ stāvoklim. Šiem elektronu mākoņiem pārklājoties ar divu fluora atomu p elektronu mākoņiem, var veidoties kovalentās saites (38. att.).

Taču, kā jau minēts, patērējot zināmu enerģijas daudzumu, no berilija atoma sākotnējām s un p orbitālēm var veidoties divas

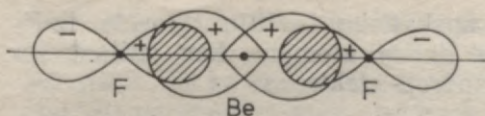


38. att. Fluora atomu $2p$ elektronu mākoņu pārklāšanās ar berilija atoma $2s$ un $2p$ elektronu mākoņiem atsevišķi katrai saitei (shēma).

Elektronu mākoņu pārklāšanās apgabali iesvītroti.



39. att. Berilija atoma hibridizēto sp elektronu mākoņu forma (shematisks attēlojums) un savstarpējais izvietoējums atsevišķi katrai hibridizētajai orbitālei.



40. att. Ķīmisko saišu veidošanās BeF_2 molekulā (shēma).

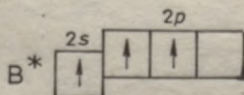
Lai attēls nekļūtu pārāk sarežģīts, berilija atoma hibridizētie sp elektronu mākoņi parāditi tikai daļēji.

atomu p elektronu mākoņiem parādīta 40. attēlā. Tā kā hibridizētajām orbitālēm ir izstiepta forma, mijiedarbojošies elektronu mākoņi pilnīgāk pārklājas un līdz ar to veidojas stiprākas ķīmiskās saites. Energija, kas izdalās, veidojoties šīm saitēm, ir lielāka nekā summārais enerģijas patēriņš, kāds nepieciešams berilija atoma ierosināšanai un tā atomāro orbitāļu hibridizācijai. Tāpēc BeF_2 molekulas veidošanās process ir enerģētiski izdevīgs.

Aplūkotajā gadījumā hibridizējas viena s orbitāle un viena p orbitāle, veidojoties divām sp orbitālēm. Šādu hibridizāciju sauc par sp hibridizāciju. Kā redzams 39. attēlā, sp orbitāles orientētas pretējos virzienos, tāpēc molekulai ir lineāra uzbūve. Tiešām, BeF_2 molekula ir lineāra, bet abas saites $\text{Be}-\text{F}$ šajā molekulā ir visādā ziņā līdzvērtīgas.

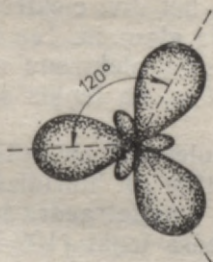
Iespējami arī citi atomāro orbitāļu hibridizācijas gadījumi, taču izveidojušos hibridizēto orbitāļu skaits vienmēr ir vienāds ar to sākotnējo atomāro orbitāļu kopējo skaitu, kuras piedalās hibridizācijā. Tā, piemēram, hibridizējoties vienai s orbitālei un divām p orbitālēm (sp^2 hibridizācija), veidojas trīs līdzvērtīgas sp^2 orbitāles. Šajā gadījumā hibridizētie elektronu mākoņi izvietojas virzienos, kas atrodas vienā plaknē un orientēti 120° leņķī cits pret citu (41. att.). Acīmredzot šim hibridizācijas tipam atbilst plakniskas trīsstūra molekulas veidošanās.

Tādas molekulas piemērs, kurā notiek sp^2 hibridizācija, ir bora fluorīda BF_3 molekula. Šajā gadījumā no ierosinātā bora atoma

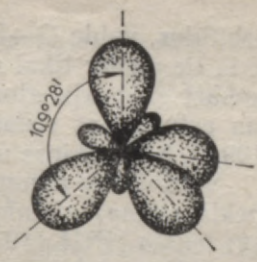


vienas s orbitāles un divām p orbitālēm veidojas trīs līdzvērtīgas sp^2 orbitāles. Tāpēc BF_3 molekulas forma ir regulārs trīsstūris, kura centrā atrodas bora atoms, bet virsotnēs — fluora atomi. BF_3 molekulā visas trīs saites $\text{B}-\text{F}$ ir līdzvērtīgas.

Ja hibridizācijā piedalās viena s orbitāle un trīs p orbitāles (sp^3 hibridizācija), tad veidojas četras hibridizētas sp^3 orbitāles, kurām ir izstiepta forma un kuras vērstas uz tetraedra

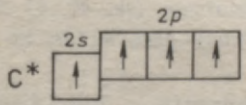


41. att. Hibridizēto sp^2 elektronu mākoņu savstarpējais izvietojums.



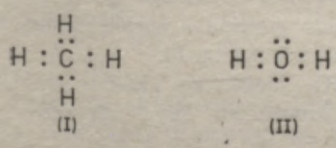
42. att. Hibridizēto sp^3 elektronu mākoņu savstarpējais izvietojums.

virsoņiem, t. i., orientētas cita pret citu $109^{\circ}28'$ lielā leņķī (42. att.). Tāda hibridizācija notiek, piemēram, ierosinātā oglekļa atomā



veidojoties metāna CH_4 molekulai. Tāpēc metāna molekulai ir tetraedra forma, turklāt visas četras C—H saites šajā molekulā ir līdzvērtīgas.

Turpināsim ūdens molekulas struktūras noskaidrošanu. Veidojoties ūdens molekulai, notiek skābekļa atomāro orbitāļu sp^3 hibridizācija. Tieši tādēļ ūdens molekulā valences leņķis HOH ($104,5^{\circ}$) atšķiras no 90° un ir tuvs leņķim, kāds ir tetraedrā ($109,5^{\circ}$). Var saprast, kāpēc šis leņķis nedaudz atšķiras no $109,5^{\circ}$, ja ņem vērā, ka ūdens molekulā apkārt skābekļa atomam esošo elektronu mākoņu stāvoklis nav līdzvērtīgs. Patiesi, metāna molekulā (I)



visi astoņi elektroni, kas oglekļa atomā aizņem hibridizētās sp^3 orbitāles, piedalās kovalento saišu C—H veidošanā. Tas nosaka elektronu mākoņu simetrisku sadalījumu attiecībā pret oglekļa atoma kodolu. Turpretī ūdens molekulā (II) tikai četri no astoņiem elektroniem, kuri aizņem skābekļa atoma hibridizētās sp^3

orbitāles, veido O—H saiti, bet divi elektronu pāri paliek nedalīti, t. i., tie pieder tikai skābekļa atomam. Tas rada zināmu asimetriju apkārt skābekļa atomam esošo elektronu mākoņu sadalījumā, un šīs asimetrijas sekas ir tādas, ka leņķis starp O—H saitēm nav $109,5^\circ$, bet atšķiras no tā.

Veidojoties amonjaka molekulai, arī notiek centrālā atoma (slāpekļa atoma) atomāro orbitāļu sp^3 hibridizācija. Tieši tāpēc valences leņķis HNH ($107,3^\circ$) ir tuvs tetraedra leņķim. Nelielā atšķirībā starp leņķi HNH un tetraedra leņķi ($109,5^\circ$) izskaidrojama tāpat kā ūdens molekulai ar elektronu mākoņu asimetrisko sadalījumu apkārt slāpekļa atoma kodolam — no četriem elektronu pāriem trīs elektronu pāri piedalās N—H saišu veidošanā, bet viens elektronu pāris paliek nedalīts.

Kā redzams 39., 41. un 42. attēlā, hibridizētie elektronu mākoņi attiecībā pret atoma kodolu ir novirzīti. Tāpēc hibridizētajā orbitālē esošā nedalītā elektronu pāra elektriskā lādiņa centrs nesakrīt ar atoma kodola stāvokli, t. i., ar atomā esošā pozitīvā lādiņa centru. Tāda nedalītā elektronu pāra lādiņa novirze izraisa dipolmomenta rašanos, kurš būtiski ietekmē molekulas summāro dipolmomentu. No tā var secināt, ka molekulas polaritāte ir atkarīga ne tikai no atsevišķu saišu polaritātes un to savstarpējā izvietojuma (sk. 40. §), bet arī no tā, vai hibridizētajās orbitālēs ir nedalīti elektronu pāri, kā arī no šo orbitāļu telpiskā izvietojuma.

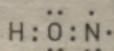
Trešā perioda un turpmāko periodu elementiem hibridizēto elektronu mākoņu veidošanā var piedalīties arī d orbitāles. Ipaši nozīmīga ir sp^3d^2 hibridizācija, kad hibridizēto orbitāļu veidošanā piedalās viena s orbitāle, trīs p orbitāles un divas d orbitāles. Šajā gadījumā veidojas sešas līdzvērtīgas hibridizētās orbitāles, kas vērstas uz oktaedra virsotnēm. Oktaedriskā struktūra, kas raksturīga SF_6 molekulai, joniem $[SiF_6]^{2-}$ un $[Fe(CN)_6]^{3-}$, kā arī citiem savienojumiem, izskaidrojama ar centrālā atoma atomāro orbitāļu sp^3d^2 hibridizāciju.

44. Daudzcentru saites. Valences saišu metodei arvien vairāk attīstoties, noskaidrojās, ka dažos gadījumos jebkura no dotajai molekulai iespējamām valences shēmām maz atbilst šīs molekulas īpašībām, kas noteiktas eksperimentāli, — molekulas patiesās īpašības ieņem starpstāvokli starp tām īpašībām, kuras tai nosaka katra atsevišķā shēma. Analogos gadījumos molekulas struktūru var izteikt ar vairāku valences shēmu kopumu. Tādu molekulas aprakstīšanas metodi sauc par valences shēmu uzklāšanas metodi.

Apskatīsim, piemēram, slāpekļskābes HNO_3 molekulas elektronstruktūru. Šajā molekulā ūdeņraža atomu ar skābekļa atomu saista kovalentā saite:



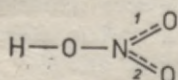
Skābekļa atoms, izmantojot savu nesapāroto elektronu, veido kovalento saiti ar slāpekļa atomu:



starpstāvokli starp shēmām (I) un (II) un to var uzskatīt par šo valences shēmu apvienošanas (vai uzklāšanas) rezultātu.

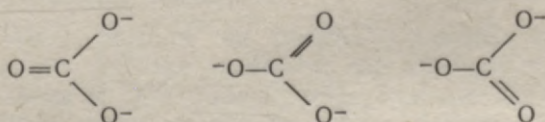
No teiktā nedrīkst secināt, ka slāpekļskābe var reāli eksistēt divās dažādās formās (I) un (II), — HNO₃ molekulas aprakstīšana, izmantojot valences shēmu kopumu, tikai nozīmē, ka katra no šīm shēmām atsevišķi neatbilst patiesajai molekulas elektronstruktūrai.

Elektronu sadalījumu slāpekļskābes molekulā precīzāk var attēlot ar šādu shēmu:

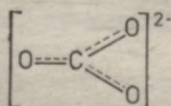


Sajā shēmā redzamās svītrlīnijas nozīmē, ka viens no kopīgajiem elektronu pāriem pilnībā nepieder ne saitei 1 (shēma (I)), ne arī saitei 2 (shēma (II)), bet vienādā mērā ir sadalīts starp šīm saitēm. Citiem vārdiem, šis elektronu pāris pieder nevis diviem atomiem, bet gan trim atomiem — slāpekļa atomam un diviem skābekļa atomiem. Tātad šī elektronu pāra veidotā saite ir nevis divcentru saite, bet gan trīscentru saite.

Jona CO₃²⁻ elektronstruktūru var attēlot ar trim valences shēmām



Katrā no šīm shēmām redzams, ka saites ogleklis—skābeklis nav līdzvērtīgas. Tāds secinājums neatbilst īstenībai — īstenībā visas trīs C—O saites jonā CO₃²⁻ ir līdzvērtīgas. Var uzskatīt, ka šī jona patieso uzbūvi attēlo shēma, kuru iegūst, apvienojot (uzklājot citu uz citas) visas trīs iepriekš dotās valences shēmas, t. i., šāda shēma:



Tāpat kā iepriekš, arī šajā shēmā svītrlīnijas nozīmē, ka viens no kopīgajiem elektronu pāriem vienādi sadalīts starp visām trim C—O saitēm. Šis elektronu pāris pieder visiem četriem atomiem, kuri ietilpst jona CO₃²⁻ sastāvā; šī elektronu pāra veidotā saite ir četrcentru saite.

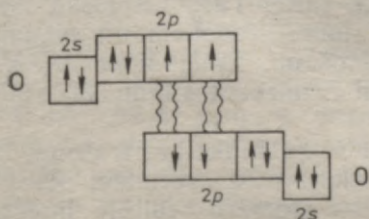
Tādu molekulu piemēri, kurās ir daudzcentru saites, ir arī benzola molekula (452. lpp.) un diborāna molekula (599. lpp.).

Kā norādīts 39. §, viena no VS metodes tēzēm ir tāda, ka visas ķīmiskās saites ir divcentru saites. Taču īstenībā, kā tas redzams no iepriekš apskatītajiem piemēriem, vairākos gadījumos ir pareizāk, ja divelektronu saites uzskata par daudzcentru saitēm.

45. Molekulāro orbitāļu metode. Kā norādīts iepriekšējos para-
grāfos, izmantojot VS metodi, iespējams izprast atomu spēju vei-
dot noteiktu skaitu kovalento saišu, izskaidrot kovalentās saites
virzienu, kā arī daudz maz apmierinoši aprakstīt daudzu mole-
kulu struktūru un īpašības. Taču vairākos gadījumos, izmantojot
VS metodi, nav iespējams izskaidrot izveidojušos ķīmisko saišu
dabu vai arī rodas nepareizi secinājumi par molekulu īpašībām.

Tā, piemēram, saskaņā ar VS metodi visas kovalentās saites
veido kopīgs elektronu pāris. Taču jau pagājušā gadsimta beigās
tika konstatēts, ka eksistē diezgan stabils molekulārs ūdeņraža
jons H_2^+ , kura saites pārraušanai nepieciešamā enerģija ir
259 kJ/mol. Tomēr šajā gadījumā nevar veidoties nekāds elektronu
pāris, jo jona H_2^+ sastāvā ietilpst pavisam tikai viens elektrons.
Tādējādi VS metode nespēj dot pieņemamu izskaidrojumu, kāpēc
eksistē jons H_2^+ .

Cits piemērs, kurā skābekļa molekulas O_2 veidošanos VS me-
tode apraksta kā divu kopīgu elektronu pāru veidošanās rezultātu:



Saskaņā ar tādu aprakstu O_2 molekulā nav nesapārotu elek-
tronu. Taču pēc skābeklim piemītošajām magnētiskajām īpašībām
var secināt, ka O_2 molekulā ir divi nesapāroti elektroni.

Katrs elektrons, tā kā tam ir spins, rada magnētisko pašlauku. Šī lauka
virzienu nosaka spina virziens, tāpēc magnētiskie lauki, kurus veido divi sapā-
roti elektroni, savstarpēji kompensē viens otru. Tādēļ molekulas, kuru sastāvā
ietilpst tikai sapāroti elektroni, nerada magnētisko pašlauku. Vielas, kas sastāv
no tādām molekulām, ir diamagnētiskas vielas — magnētiskais lauks
šīs vielas izgrūž no sevis. Un otrādi — vielām, kuru molekulas satur nesapāro-
tus elektronus, piemīt magnētiskais pašlauks, un tās ir paramagnētiskas
vielas; tādas vielas magnētiskais lauks ievilk sevī.

Skābeklis ir paramagnētiska viela. No tā var secināt, ka skābekļa mole-
kulā ir nesapāroti elektroni.

Pamatojoties uz VS metodi, grūti izskaidrot arī to, ka, no da-
žām molekulām atraujoties elektroniem, ķīmiskā saite kļūst stip-
rāka. Tā, piemēram, enerģija, kas nepieciešama, lai pārrautu saiti
 F_2 molekulā, ir 159 kJ/mol, bet saites pārraušanai molekulārajā
jonā F_2^+ nepieciešamā enerģija ir 318 kJ/mol. Analogisko lielumu
vērtības O_2 molekulai un molekulārajam jonam O_2^+ ir attiecīgi
498 un 664 kJ/mol.

Minētie fakti, kā arī daudzi citi fakti labāk izskaidrojami, izmantojot molekulāro orbitāļu metodi (*MO* metodi).

Kā jau zināms, elektronu stāvokli atomā kvantu mehānika apraksta kā elektronu atomāro orbitāļu (atomāro elektronu mākoņu) kopumu. Katru tādu orbitāli raksturo noteikts atomāro kvantu skaitļu kopums. *MO* metode pamatojas uz pieņēmumu, ka elektronu stāvokli molekulā arī var aprakstīt kā elektronu molekulāro orbitāļu (molekulāro elektronu mākoņu) kopumu, turklāt katrai molekulārajai orbitālei (*MO*) atbilst noteikts molekulāro kvantu skaitļu kopums. Tāpat kā jebkurā citā daudzelektronu sistēmā, arī molekulā ir pareizs Pauli princips (sk. 32. §), tāpēc katrā *MO* nevar atrasties vairāk par diviem elektroniem, kuru spiniem jābūt pretēji vērstiem.

Molekulārais elektrona mākonis var būt sakoncentrēts viena molekulas sastāvā ietilpstošā atoma kodola tuvumā — tāds elektrons praktiski pieder vienam atomam un nepiedalās ķīmisko saišu veidošanā. Citos gadījumos elektrona mākoņa pārkums ietilpst telpas apgabalā, kas atrodas tuvu diviem atomu kodoliem, — tādā gadījumā veidojas divcentru ķīmiskā saite. Taču visbiežāk elektrona mākonis pieder vairākiem atomu kodoliem un piedalās daudzcentru ķīmiskās saites veidošanā. Tādējādi no *MO* metodes viedokļa divcentru saite ir tikai daudzcentru ķīmiskās saites atsevišķs gadījums.

MO metodes galvenā problēma ir viļņu funkciju atrašana, kuras apraksta elektronu stāvokli molekulārajās orbitālēs. Šis metodes visvairāk izplatītajā variantā — atomāro orbitāļu lineārās kombinācijas metodē, kuru saīsināti apzīmē «*AOLK MO metode*» (atomāro orbitāļu lineārā kombinācija ir molekulārā orbitāle), šo uzdevumu atrisina šādā veidā.

Pieņem, ka reaģējošo atomu elektronu orbitāles raksturo viļņu funkcijas $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ utt. Pēc tam pieņem, ka viļņu funkciju ψ , kas atbilst molekulārajai orbitālei, var izteikt summas veidā:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots$$

kur C_1, C_2, C_3, \dots — kaut kādi skaitliski koeficienti.

Lai izprastu tādas pieejas fizikālo jēgu, atcerēsimies, ka viļņu funkcija ψ atbilst tāda viļņu procesa amplitūdai, kurš raksturo elektrona stāvokli (sk. 26. §). Kā zināms, mijiedarbojoties, piemēram, skaņu viļņiem vai elektromagnētiskajiem viļņiem, to amplitūdas summējas. Kā redzams, iepriekšējais vienādojums atbilst pieņēmumam, ka molekulārā «elektronu viļņa» amplitūda (t. i., molekulārā viļņu funkcija) arī veidojas, saskaitot mijiedarbojošos atomāro «elektronu viļņu» amplitūdas (t. i., saskaitot atomārās viļņu funkcijas). Taču pie tam kodolu spēku lauku un blakus esošo atomu elektronu ietekmē katra atomārā elektrona viļņu funkcija salīdzinājumā ar šī elektrona sākotnējo viļņu funkciju izolētā atomā mainās. *AOLK MO* metodē šīs izmaiņas ievēro koeficienti C_1, C_2 utt. Tātad, aprēķinot molekulārās viļņu funkcijas, summē

nevis sākotnējās amplitūdas, bet gan izmainītās amplitūdas — $C_1\psi_1$, $C_2\psi_2$ utt.

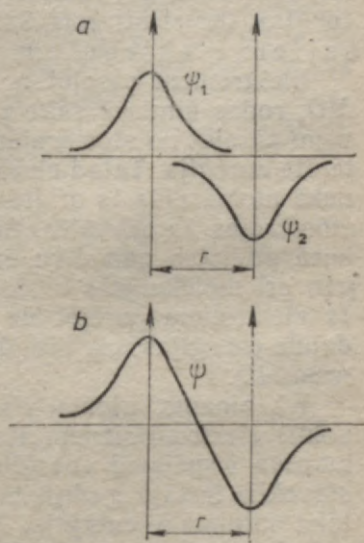
Noskaidrosim, kāds veids ir molekulārajai viļņu funkcijai ψ , kas veidojas, mijiedarbojoties divu vienādu atomu $1s$ orbitāļu viļņu funkcijām (ψ_1 un ψ_2). Sajā nolūkā aprēķina summu $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$. Tā kā abi aplūkojamie atomi ir vienādi, tad arī koeficienti C_1 un C_2 ir vienādi ($C_1 = C_2 = C$), un uzdevums vienkāršojas, jo jāaprēķina summa $C(\psi_1 + \psi_2)$. Tā kā konstantais koeficients C neietekmē aprēķināmās molekulārās viļņu funkcijas veidu, bet tikai maina tās absolūto vērtību, aprobežosimies ar summas $\psi_1 + \psi_2$ aprēķināšanu.

Pieņemsim, ka mijiedarbojošos atomu kodoli atrodas tādā attālumā r viens no otra, kādā tie atrodas molekulā, un attēlosim šo atomu $1s$ orbitāļu viļņu funkcijas (43. att. a). Katrai no šīm funkcijām ir tāds veids, kāds parādīts 9. attēlā a. Lai aprēķinātu molekulāro viļņu funkciju ψ , saskaita lielumus ψ_1 un ψ_2 ; rezultātā iegūst 43. attēlā b parādīto likni. Kā redzams, telpā starp kodoliem molekulārās viļņu funkcijas ψ vērtība ir lielāka nekā sākotnējo atomāro viļņu funkciju vērtība. Viļņu funkcijas kvadrāts raksturo elektrona atrašanās varbūtību atbilstošajā telpas apgabalā, t. i., elektronu mākoņa blīvumu (sk. 26. §). Tātad ψ palielināšanās salīdzinājumā ar ψ_1 un ψ_2 nozīmē, ka, veidojoties MO , elektrona mākoņa blīvums starpkodolu telpā palielinās. Rezultātā rodas pievilksnās spēki starp pozitīvi lādētajiem atomu kodoliem un šo apgabalu — veidojas ķīmiskā saite. Tāpēc aplūkojamā tipa MO sauc par saistošo MO .

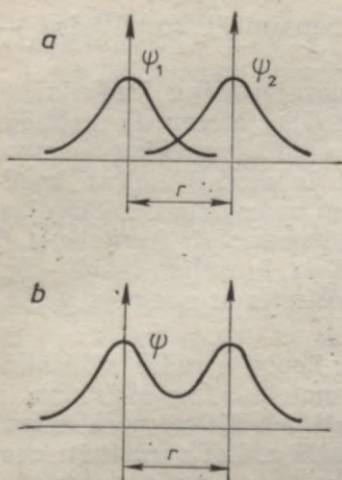
Aplūkotajā gadījumā paaugstināta elektronu blīvuma apgabals atrodas saites ass tuvumā, tāpēc izveidojusies MO pieskaitāma pie σ tipa MO . Atbilstoši tam saistošo MO , kas iegūta, mijiedarbojoties divām atomārajām $1s$ orbitālēm, apzīmē šādi: $\sigma^{salst} 1s$.

Elektronus, kuri atrodas saistošajā MO , sauc par saistošajiem elektroniem.

Kā norādīts 76. lappusē, $1s$ orbitāles viļņu funkcijai ir nemainīga zīme. Atsevišķam atomam šīs zīmes izvēle ir patvaļīga — līdz šim pieņemām, ka tā ir pozitīva. Taču, mijiedarbojoties diviem atomiem, to $1s$ orbitāļu viļņu funkciju zīmes var izrādīties dažādas. Tātad iespējams ne vien 43. attēlā a



43. att. Saistošās MO veidošanās no atomārajām $1s$ orbitālēm (shēma).



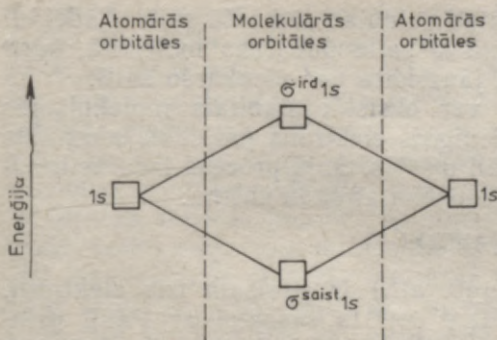
44. att. Irdinošās MO veidošanās no atomārajām 1s orbitālēm (shēma).

nās starp atomu kodoliem virzienā uz telpas starpkodolu apgabalu ir vājāka nekā pretējā virzienā, t. i., rodas spēki, kas izraisa kodolu savstarpēju atgrūšanos. Šajā gadījumā, protams, ķīmiskā saite nerodas un izveidojušos MO sauc par irdinošo MO ($\sigma^{\text{ird}}1s$), bet elektronus, kas atrodas šajā MO, sauc par irdinošajiem elektroniem.

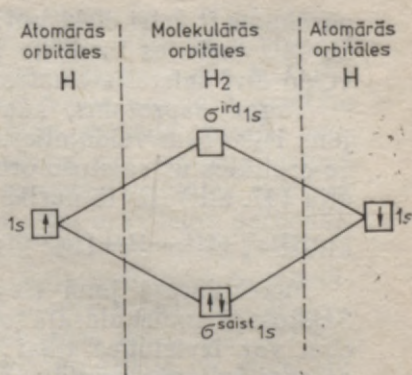
Elektroniem pārejot no atomārajām 1s orbitālēm uz saistošo MO, rodas ķīmiskā saite un izdalās enerģija. Un otrādi, elektroniem pārejot no atomārajām 1s orbitālēm uz irdinošo MO, tiek patērēta enerģija. Tātad elektronu enerģija orbitālē $\sigma^{\text{saist}}1s$ ir zemāka nekā atomārajās 1s orbitālēs, bet orbitālē $\sigma^{\text{ird}}1s$ — augstāka nekā atomārajās 1s orbitālēs. Šī enerģiju attiecība parādīta 45. attēlā, kurā attēlotas gan divu ūdeņraža atomu sākotnējās 1s orbitāles, gan arī molekulārās orbitāles $\sigma^{\text{saist}}1s$ un $\sigma^{\text{ird}}1s$. Var uzskatīt, ka, 1s elektronam pārejot uz saistošo MO, izdalās aptuveni tikpat daudz enerģijas, cik tās jāpatērē, lai 1s elektrons pārietu uz irdinošo MO.

Kā zināms, atoma visstabilākajā stāvoklī (neierosinātā stāvoklī) elektroni aizņem atomārās orbitāles, kurām raksturīga vismazākā iespējamā enerģija. Tieši tāpat visstabilākais molekulas stāvoklis ir tajā gadījumā, kad elektroni aizņem MO, kurām atbilst minimālā enerģija. Tāpēc, veidojoties ūdeņraža molekulai, abi elektroni no atomārajām 1s orbitālēm pāriet uz saistošo molekulāro orbitāli $\sigma^{\text{saist}}1s$ (46. att.). Saskaņā ar Pauli principu elektroniem, kas atrodas vienā MO, jābūt ar pretējiem spiniem. Izmantojot simbolus, kas parāda elektronu izvietojumu atomārajās un

parādītais gadījums, kad abu viļņu funkciju zīmes ir vienādas, bet arī tāds gadījums, kad mijiedarbojošos 1s orbitāļu viļņu funkciju zīmes ir dažādas. Tāds gadījums parādīts 44. attēlā a — viena atoma 1s orbitāles viļņu funkcija ir pozitīva, bet otra atoma atbilstošā viļņu funkcija — negatīva. Saskaitot šīs viļņu funkcijas, iegūst 44. attēlā b redzamo likni. Molekulārajai orbitālei, kas veidojas šādā mijiedarbībā, raksturīga viļņu funkcijas absolūtās vērtības samazināšanās starpkodolu telpā salīdzinājumā ar tās vērtību sākotnējos atomos — uz saites ass parādās pat punkts, kurā viļņu funkcijas vērtība un tātad arī tās kvadrāta vērtība ir vienāda ar nulli. Tas nozīmē, ka aplūkotajā gadījumā samazinās arī elektrona mākoņa blīvums telpā starp atomiem. Tā rezultātā pievilksā-

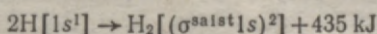


45. att. MO veidošanās, mijiedarbojoties divu vienādu atomu 1s orbitālēm (enerģētiskā shēma).

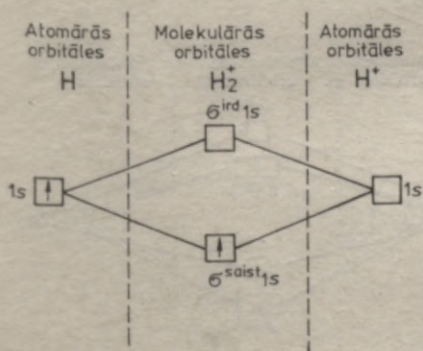


46. att. Ūdeņraža molekulas veidošanās enerģētiskā shēma.

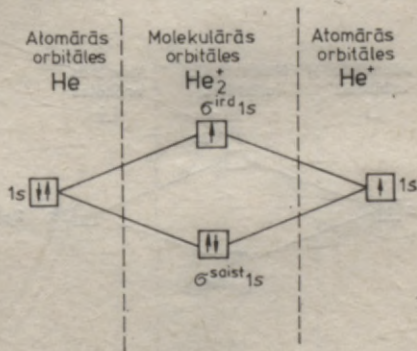
molekulārajās orbitālēs, ūdeņraža molekulas veidošanos var attēlot ar šādu shēmu:



VS metodē saites kārtu nosaka kopīgo elektronu pāru skaits — vienkārša saite ir saite, kuru veido viens kopīgs elektronu pāris, divkāršo saiti veido divi kopīgi elektronu pāri utt. Analogi tam MO metodē saites kārtu pieņemts novērtēt pēc saistošo elektronu skaita, kuri piedalās saites veidošanā, — divi saistošie elektroni atbilst vienkāršajai saitei, četri saistošie elektroni — divkāršajai saitei utt. Turklāt irdinošie elektroni kompensē atbilstoša skaita saistošo elektronu darbību. Tā, piemēram, ja molekulā ir 6 saistošie elektroni un 2 irdinošie elektroni, tad saistošo elektronu



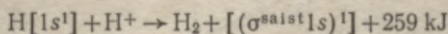
47. att. Molekulārā ūdeņraža jona H_2^+ veidošanās enerģētiskā shēma.



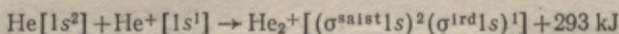
48. att. Molekulārā hēlija jona He_2^+ veidošanās enerģētiskā shēma.

pārākums ir četri elektroni; tātad veidojas divkāršā saite. Tādējādi no *MO* metodes viedokļa ķīmiskā saite udeņraža molekulā, kuru veido divi saistošie elektroni, jāuzskata par vienkāršo saiti.

Tagad saprotams, kāpēc var eksistēt stabils molekulārais jons H_2^+ . Tam veidojoties, vienīgais elektrons pāriet no atomārās *1s* orbitāles uz saistošo orbitāli σ^{sais1s} . Šajā procesā izdalās enerģija (47. att.), un tā norisi var attēlot ar šādu shēmu:

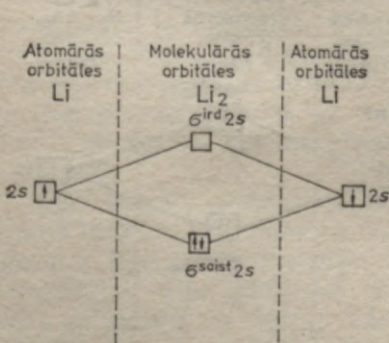


Molekulārajā jonā He_2^+ (48. att.) ir pavisam trīs elektroni. Saistošajā molekulārajā orbitālē σ^{sais1s} saskaņā ar Pauli principu var izvietoties tikai divi elektroni. Tāpēc trešais elektrons aizņem irdinošo orbitāli σ^{ird1s} . Tādējādi saistošo elektronu skaits šajā gadījumā ir par vienu lielāks nekā irdinošo elektronu skaits. Tātad jonam He_2^+ jābūt enerģētiski stabilam. Patiesi, jona He_2^+ eksistence ir eksperimentāli pierādīta un ir konstatēts, ka, veidojoties šim jonam, izdalās enerģija:

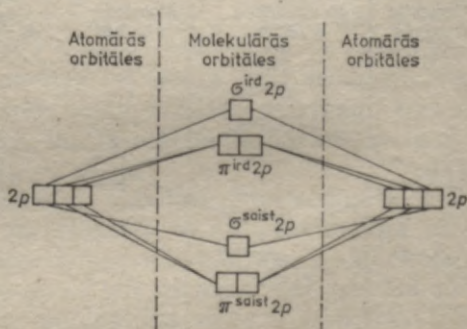


Un otrādi, hipotētiskajai molekulai He_2 jābūt enerģētiski nestabilai, jo no četriem elektroniem, kuriem jāizvietojas *MO*, divi elektroni aizņem saistošo *MO*, bet divi irdinošo *MO*. Tātad He_2 molekulas veidošanās nav saistīta ar enerģijas izdalīšanos. Patiesi, He_2 molekulas eksperimentāli nav konstatētas.

Otrā perioda elementu molekulās *MO* veidojas atomāro *2s* un *2p* orbitāļu mijiedarbības rezultātā. Iekšējo *1s* elektronu līdzdalība ķīmiskās saites veidošanā šajā gadījumā ir niecīga. Tā, piemēram, 49. attēlā dota Li_2 molekulas veidošanās enerģētiskā shēma — šeit ir divi saistošie elektroni, tātad veidojas vienkāršā saite. Turpretī Be_2 molekulā saistošo elektronu un irdinošo elektronu skaits ir vienāds, tātad šī molekula līdzīgi He_2 molekulai ir enerģētiski nestabila. Patiesi, Be_2 molekulas nav izdevies konstatēt.



49. att. Litija molekulas Li_2 veidošanās enerģētiskā shēma.

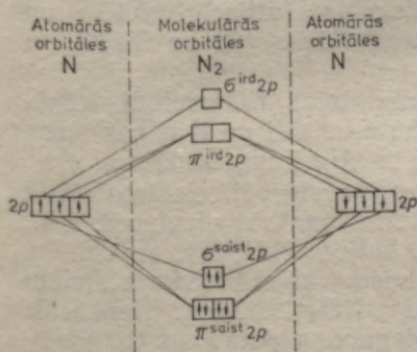


50. att. *MO* veidošanās, mijiedarbojoties divu vienādu atomu *2p* orbitālēm (enerģētiskā shēma).

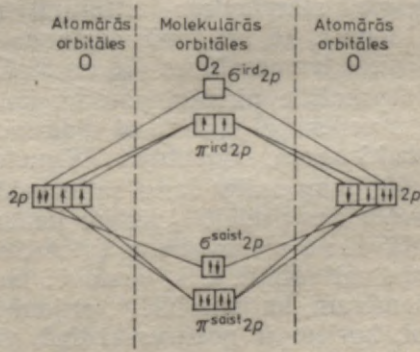
MO veidošanās, mijiedarbojoties atomārajām $2p$ orbitālēm, parādīta 50. attēlā. Kā redzams, no sešām sākotnējām $2p$ orbitālēm veidojas sešas MO — trīs saistošās MO un trīs irdinošās MO. Pie tam viena saistošā orbitāle ($\sigma^{\text{saist}}2p$) un viena irdinošā orbitāle ($\sigma^{\text{ird}}2p$) pieder pie σ tipa — tās veidojušās, mijiedarbojoties atomārajām $2p$ orbitālēm, kas orientētas saites ass virzienā. Divas saistošās orbitāles ($\pi^{\text{saist}}2p$) un divas irdinošās orbitāles ($\pi^{\text{ird}}2p$) veidojušās, mijiedarbojoties $2p$ orbitālēm, kas orientētas perpendikulāri saites asij; šīs orbitāles pieder pie π tipa. 51. attēlā parādīta MO aizpildīšanās slāpekļa molekulā N_2 . Šajā gadījumā molekulārajās orbitālēs jāizvietoja abu slāpekļa atomu sešiem $2p$ elektroniem. Tie aizpilda trīs saistošās MO, bet visas irdinošās MO paliek neaizpildītas. Kopējais saistošo elektronu skaits N_2 molekulā ir seši, tātad veidojas triskāršā saite.

Skābekļa molekulā O_2 (52. att.) ķīmiskās saites veidošanā piedalās pa četriem $2p$ elektroniem no katra atoma. Tātad pavisam uz molekulārajām orbitālēm jāpāriet astoņiem elektroniem. Seši no tiem aizņem trīs saistošās MO, bet divi izvietojas irdinošajās molekulārajās orbitālēs $\pi^{\text{ird}}2p$. Šajā gadījumā saistošo elektronu ir par četriem vairāk nekā irdinošo elektronu, bet saites kārtā ir divi. Abas orbitāles $\pi^{\text{ird}}2p$ ir enerģētiski līdzvērtīgas, un elektroniem tajās jāizvietojas saskaņā ar Hunda likumu (sk. 87. lpp.), kurš ir pareizs arī attiecībā uz molekulām. Tāpēc katru $\pi^{\text{ird}}2p$ orbitāli aizņem viens elektrons un pie tam tā, ka šo elektronu spini ir vienādi. No 52. attēlā redzamās shēmas var secināt, ka O_2 molekulā ir divi nesapāroti elektroni, tāpēc šai molekulai jābūt paramagnētiskai. Kā norādīts iepriekš (sk. 137. lpp.), to apstiprina eksperiments. Tādējādi MO metode izskaidro molekulārā skābekļa magnētiskās īpašības.

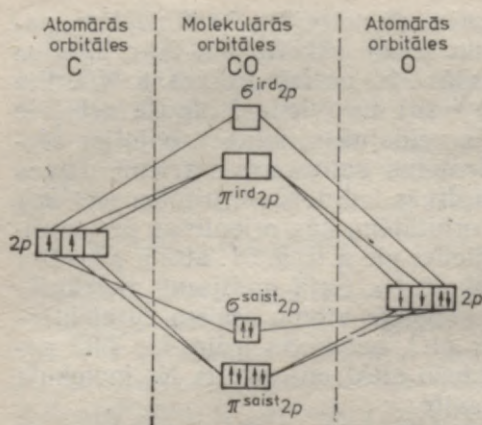
Veidojoties jonam O_2^+ , no O_2 molekulas atraujas elektrons, kuram piemīt maksimālā enerģija, t. i., elektrons, kurš atrodas irdinošajā molekulārajā orbitālē $\pi^{\text{ird}}2p$. Samazinoties irdinošo



51. att. Slāpekļa molekulas N_2 veidošanās enerģētiskā shēma.



52. att. Skābekļa molekulas O_2 veidošanās enerģētiskā shēma.



53. att. Oglekļa(II) oksīda molekulas CO veidošanās enerģētiskā shēma.

shēma. Šeit uz *MO* pāriet skābekļa atoma četri $2p$ elektroni un oglekļa atoma divi $2p$ elektroni. Savienojšos atomu $2p$ elektronu enerģija nav vienāda — skābekļa atoma kodola lādiņš ir lielāks nekā oglekļa atoma kodola lādiņš, tāpēc $2p$ elektronus skābekļa atomā kodols pievelk spēcīgāk. Tādējādi skābekļa atoma $2p$ orbitāļu izvietojums 53. attēlā atbilst zemākai enerģijai salīdzinājumā ar oglekļa atoma $2p$ orbitālēm. Kā redzams shēmā, visi seši elektroni, kas piedalās saites veidošanā, izvietojas trijās saistošajās *MO*.

Tā kā *CO* molekulā ir seši saistošie elektroni un nav irdinošo elektronu, tad tajā, tāpat kā slāpekļa molekulā (51. att.), veidojas trīskāršā saite. Ar to izskaidrojama brīva slāpekļa un oglekļa(II) oksīda diezgan lielā īpašību līdzība, piemēram, samērā līdzīgās molekulu disociācijas enerģijas (N_2 — 946, *CO* — 1065 kJ/mol), līdzīgie starpkodolu attālumi molekulās (attiecīgi 0,109 un 0,113 nm), kā arī tuvās kušanas temperatūras (63 un 66 K) un viršanas temperatūras (78 un 83 K).

Apskatītie piemēri parāda, ka, izmantojot *MO* metodi, iespējams veiksmīgi izskaidrot tādu molekulu uzbūvi un īpašības, kuru izskaidrošana, izmantojot *VS* metodi, ir stipri apgrūtināta.

46. Jonu saite. Jonu saite veidojas, savstarpēji elektrostatiski pievelkoties pretēji lādētiem joniem. Joni var būt vienkārši, t. i., sastāvēt no viena atoma (piemēram, katjoni Na^+ , K^+ , anjoni F^- , Cl^-), vai salikti, t. i., sastāvēt no diviem vai vairākiem atomiem (piemēram, katjons NH_4^+ , anjoni OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Vienkāršie joni, kuriem ir pozitīvs lādiņš, visvieglāk veidojas no tādu elementu atomiem, kuriem zems jonizācijas potenciāls. Pie tādiem elementiem pieder I un II grupas galveno apakšgrupu metāli (sk. 5. un 6. tab.). Vienkāršu negatīvi lādētu jonu veidošanās turpretī

elektronu skaitam, palielinās saites kārtā (saistošo elektronu pārkums tagad ir pieci, nevis četri, kā tas bija sākumā), un līdz ar to veidojas stabilāka molekula. Tieši tāpēc molekulārā jona O_2^+ disociācijas enerģija ir augstāka nekā O_2 molekulas disociācijas enerģija (sk. 137. lpp.).

No *MO* metodes viedokļa līdzīgā veidā tiek apskatīta arī tādu molekulu veidošanās, kuras sastāv no dažādiem atomiem. Tā, piemēram, 53. attēlā parādīta oglekļa(II) oksīda *CO* molekulas veidošanās enerģētiskā

raksturīga tipisku nemetālu atomiem, kuriem piemīt liela elektronitieksmē. Tāpēc pie tipiskiem savienojumiem ar jonu saiti pieder sārnu metālu halogēnīdi, piemēram, NaCl, CsF u. tml.

Afškirībā no kovalentās saites *jonu saitei nav virziena*. Tas izskaidrojams tādējādi, ka jona elektriskajam laukam piemīt sfēriskā simetrija, t. i., palielinoties attālumam, lauks vienādi pavājinās visos virzienos. Tāpēc mijiedarbība starp joniem ir vienāda neatkarīgi no virziena. Kā jau norādīts iepriekš (sk. 29. att.), sistēma, kas sastāv no diviem pēc absolūtās vērtības vienādiem, bet pretējas zīmes lādiņiem, apkārtējā telpā rada elektrisko lauku. Tas nozīmē, ka divi joni, kuriem ir dažādas zīmes lādiņi un kuri ir savstarpēji pievilkušies viens pie otra, saglabā spēju elektrostātiski mijiedarboties ar citiem joniem. Tādējādi izpaužas vēl viena atšķirība starp jonu saiti un kovalento saiti: *jonu saitei nepiemīt piesātināmība*. Tāpēc pie dotā jona var pievienoties dažāds skaits pretējas zīmes jonu. So skaitu nosaka reaģējošo jonu relatīvie izmēri, kā arī tas, ka pievilksnās spēkiem starp joniem ar dažādas zīmes lādiņiem jābūt lielākiem par savstarpējās atgrūšanās spēkiem, kas darbojas starp joniem ar vienādas zīmes lādiņiem.

Tā kā jonu saitei nav virziena un piesātināmības, molekulām ar jonu saiti ir tendence asociēties, t. i., savienoties citai ar citu. Augstās temperatūrās molekulu kustības kinētiskā enerģija ir lielāka par molekulu savstarpējās pievilksnās enerģiju, tāpēc gāzveida stāvoklī jonu savienojumi eksistē galvenokārt neasociētu molekulu veidā. Taču, temperatūrai pazeminoties un vielai pārejot šķidrā stāvoklī, bet it īpaši cietā stāvoklī, jonu savienojumu asociācija izpaužas spēcīgi. Visiem jonu savienojumiem cietā stāvoklī ir nevis molekulu kristālrežģis, bet gan jonu kristālrežģis (sk. V nod.), kurā katru jonu ietver vairāki pretējas zīmes joni. Turklāt visas saites, kuras dotais jons veido ar blakus esošajiem joniem, ir līdzvērtīgas, tāpēc visu kristālu vār uzskatīt par vienu gigantisku «molekulu».

Kā norādīts 34. paragrāfā, nemetālu atomiem raksturīga pozitīva elektronitieksmes vērtība, — elektronam pievienojoties pie tāda atoma, izdalās enerģija. Taču otra elektrona pievienošanās jebkura nemetāla atomam saistīta ar enerģijas patēriņu, tādēļ vienkāršu daudzlādiņu anjonu (piemēram, O^{2-} , N^{3-}) veidošanās ir enerģētiski neizdevīga. Līdz ar to tādos savienojumos kā oksīdi (BaO, Al_2O_3 u. c.) vai sulfīdi (piemēram, ZnS, CuS) neveidojas «tīra» jonu saite, šajos savienojumos ķīmiskajai saitei vienmēr ir daļēji kovalentas saites raksturs. Turpretī salikti daudzlādiņu anjoni (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} u. tml.) var būt enerģētiski stabili, jo pārākumā esošie elektroni sadalās starp vairākiem atomiem, tā ka katra atoma efektīvais lādiņš nepārsniedz elektrona lādiņu.

Taču pat tipiskos jonu savienojumos, piemēram, sārnu metālu halogēnīdos, negatīvo un pozitīvo lādiņu nodalīšanās nav pilnīga, t. i., nenotiek elektrona pilnīga pāreja no viena atoma pie otra atoma. Piemēram, NaCl kristālā hlora atoma negatīvais lādiņš

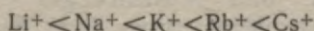


54. att. Jona polarizācija elektriskajā laukā.

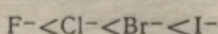
ir tikai 0,94 elektrona lādiņa; pēc absolūtās vērtības tikpat liels pozitīvais lādiņš ir arī nātrija atomam.

Lādiņu nepilnīgo nodalīšanos jonu savienojumos var izskaidrot ar jonu savstarpējo polarizāciju, t. i., ar jonu savstarpējo ietekmi, kura izraisa jonu elektronu apvalku deformāciju. Polarizācijas iemesls vienmēr ir elektriskā lauka iedarbība (sk. piemēram, 54. attēlu, kurā ar svītrlīniju parādīta jona elektronu apvalka deformācija elektriskajā laukā), kuras rezultātā elektroni un atomu kodoli pārvietojas pretējos virzienos. Katrs jons, būdams elektriskā lādiņa nesējs, ir arī elektriskā lauka avots. Tāpēc pretēji lādēti joni mijiedarbojoties polarizē cits citu.

Polarizācijas rezultātā visvairāk novirzās ārējās elektronu čaulas elektroni. Vienkāršoti var uzskatīt, ka deformējas tikai ārējā elektronu čaula. Taču viena un tā paša elektriskā lauka iedarbībā dažādi joni deformējas dažādi. Citiem vārdiem, dažādu jonu polarizējamība nav vienāda — jo vājāk ārējie elektroni saistīti ar kodolu, jo vieglāk jons polarizējas un jo spēcīgāk tas deformējas elektriskajā laukā. Joniem ar vienādu lādiņu, kuru ārējās elektronu čaulas uzbūve ir analoga, polarizējamība pieaug, palielinoties jona izmēriem, jo līdz ar to ārējie elektroni arvien vairāk attālinās no kodola, tos ekranē aizvien lielāks skaits elektronu čaulu un tāpēc kodols tos pievelk vājāk. Tā, piemēram, sārmu metālu joniem polarizējamība pieaug šādā rindā:

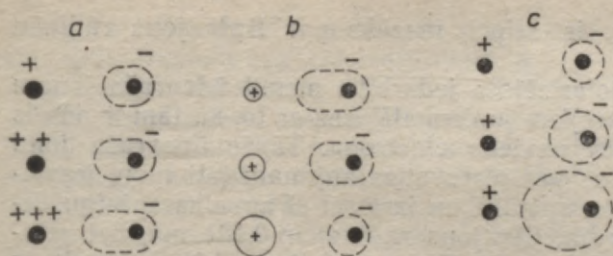


Halogenīdjonu polarizējamība mainās šādā secībā:



Atomam pārvēršoties pozitīvi lādētā jonā, vienmēr samazinās tā izmēri (sk. 33. §). Turklāt katjona pozitīvā lādiņa pārkums apgrūtina tā ārējo elektronu mākoņu deformāciju. Un otrādi, negatīvajiem joniem vienmēr ir lielāki izmēri nekā neitrālajiem atomiem, bet negatīvā lādiņa pārkums tajos izraisa elektronu atgrūšanu un līdz ar to pavājinās elektronu saistība ar kodolu. So iemeslu dēļ anjonu polarizējamība vienmēr ir stipri lielāka nekā katjonu polarizējamība.

Jonu polarizētspēja, t. i., to spēja deformēt citus jonus, arī ir atkarīga no jona lādiņa un izmēra. Jo lielāks jona lādiņš, jo spēcīgāks ir tā radītais elektriskais lauks. Tātad vislielākā polarizētspēja piemīt daudzlādiņu joniem. Ja lādiņš vienāds, elektriskā lauka spriegums jona tuvumā ir jo augstāks, jo mazāki jona izmēri. Tāpēc joniem ar vienāda lieluma lādiņu un analogu elektronstruktūru polarizētspēja samazinās, palielinoties jona rā-

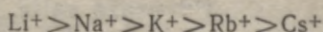


55. att. Negatīvo jonu polarizācijas atkarība no pozitīvā jona lādiņa (a), no pozitīvā jona izmēriem (b) un no negatīvā jona izmēriem (c).



56. att. Anjona elektrona mākoņa nobīde polarizācijas rezultātā. Deformēta elektrona mākoņa stāvoklis parādīts ar svītrlīniju.

dusam. Tā, piemēram, sārmu metālu katjonu rindā polarizētspēja mainās secībā, kas ir pretēja polarizējamības maiņas secībai:



Kā jau minēts, anjonu izmēri vispār ir lielāki par katjonu izmēriem. Tā rezultātā anjoniem piemīt mazāka polarizētspēja nekā katjoniem.

Tādējādi anjoniem salīdzinājumā ar katjoniem raksturīga spēcīga polarizējamība un vāja polarizētspēja. Tāpēc, reaģējot pretējas zīmes joniem, polarizējas galvenokārt negatīvais jons. Pozitīvā jona polarizāciju vairumā gadījumu var neievērot.

55. attēlā redzamajā shēmā parādīts, kā anjona polarizāciju ietekmē tā izmēri, kā arī katjona izmēri un lādiņš.

Katjona polarizējošās darbības rezultātā anjona ārējais elektrons mākoni novirzās (56. att.). Daļa elektrona lādiņa it kā tiek pārnesta no anjona atpakaļ uz katjonu. Tas arī ir iemesls, kāpēc atomu lādiņi jonu savienojumos ir mazāki nekā vesels elektrona lādiņš. No 56. attēla arī redzams, ka polarizācijas rezultātā katjona un anjona elektronu mākoņi nav pilnīgi atdalīti un daļēji pārklājas, tā ka saite starp atomiem no tīras jonu saites pārvēršas stipri polarizētā kovalentajā saitē. No tā var secināt, ka jonu saiti var uzskatīt nevis par īpašu saites veidu, bet gan par polārās kovalentās saites robežgadījumu.

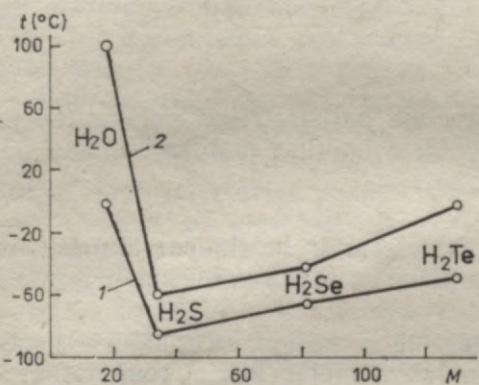
Jonu polarizācija jūtami ietekmē to savienojumu īpašības, kuri no šiem joniem veidojas. Tā kā līdz ar polarizācijas pastiprināšanos pieaug saites kovalences pakāpe, tad polarizācija ietekmē sāļu disociāciju ūdens šķīdumos. Tā, piemēram, bārija hlorīds BaCl_2 pieder pie spēcīgiem elektrolītiem (sk. 84. §) un ūdens šķīdumos praktiski pilnīgi sadalās jonus, turpreti dzīvsudraba(II) hlorīds HgCl_2 gandrīz nemaz nedisociē jonus. Tas izskaidrojams ar spēcīgo polarizējošo darbību, kāda piemīt Hg^{2+} jonam, kura

rādiuss (0,110 nm) ir stipri mazāks par Ba²⁺ jona rādiusu (0,134 nm).

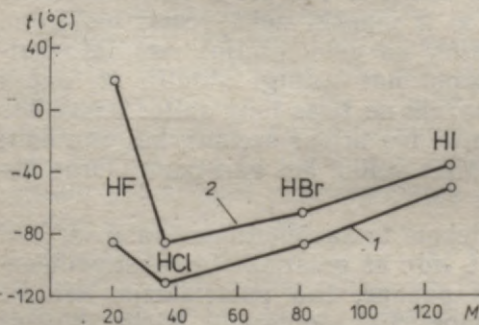
It īpaši spēcīga polarizējošā iedarbība piemīt ūdeņraža jonam H⁺, kurš no visiem pārējiem joniem atšķiras ar to, ka tam ir daudz mazāki izmēri un nav neviena elektrona. Tāpēc ūdeņraža jonu neatgrūž anjons un tas var pietuvoties anjonam ļoti tuvu, iespējoties anjona elektronu apvalkā un izraisot šī apvalka spēcīgu deformāciju. Tā, piemēram, Cl⁻ jona rādiuss ir 0,181 nm, bet attālums starp hlora un ūdeņraža atomu kodoliem HCl molekulā ir tikai 0,127 nm. Turpmāk uzzināsim, ka daudzas skābes pēc vairākām īpašībām (stabilitātes, spējas ūdens šķīdumos disociēt jonus,

oksidēšanas spējas) stipri atšķiras no šo skābju veidoto sāļu īpašībām. Viens no šādās atšķirības iemesliem tad arī ir ūdeņraža jona spēcīgā polarizējošā iedarbība.

47. Ūdeņraža saite. Jau XIX gadsimtā tika novērots, ka savienojumiem, kuros ūdeņraža atoms tieši saistīts ar fluora, skābekļa vai slāpekļa atomiem, piemīt vairākas anomālas īpašības. Tas izpaužas, piemēram, šo savienojumu kušanas un viršanas temperatūrās. Parasti vienas apakšgrupas elementu vienvēda savienojumiem kušanas un viršanas temperatūras pieaug, palielinoties elementu atommasai. Tas izskaidrojams ar molekulu savstarpējās pievilkšanās pastiprināšanos, kas saistīta ar atomu izmēru palielināšanos un ar dispersijas mijiedarbības pastiprināšanos starp tiem (sk. 48. §). Tā, piemēram, rindā HCl—HBr—HI viršanas temperatūras ir attiecīgi -114,2°C, -86,9°C un -50,8°C. Analoga sakarība novērojama arī rindā H₂S—H₂Se—H₂Te.



57. att. Periodiskās sistēmas VI grupas galvenās apakšgrupas elementu ūdeņraža savienojumu kušanas temperatūras (1) un viršanas temperatūras (2) atkarība no molekulmasas.



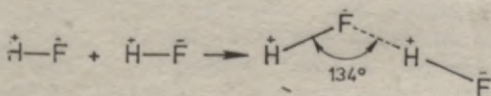
58. att. Halogēnuūdeņražu kušanas temperatūras (1) un viršanas temperatūras (2) atkarība no molekulmasas.

Taču, kā redzams 57. un 58. attēlā, fluorūdeņradis un ūdens kūst un vārās anomāli augstās temperatūrās.

Tagad ir konstatēts, ka šīs un dažas citas īpatnības, kuras piemīt minētajiem savienojumiem, izskaidrojamas tādējādi, ka ūdeņraža atomam, kas savienots ar stipri elektronegatīva elementa atomu, piemīt spēja veidot vēl vienu ķīmisko saiti ar otru šādu atomu. Šo saiti sauc par ūdeņraža saiti.

Ūdeņraža saites rašanos vienkāršoti var izskaidrot ar elektrostatisko spēku iedarbību. Tā, piemēram, veidojoties polārajai kovalentajai saitei starp ūdeņraža atomu un fluora atomu, kuram ir liela elektronegativitāte, elektrona mākonis, kas sākotnēji piederējis ūdeņraža atomam, stipri novirzās uz fluora atoma pusi. Tā rezultātā fluora atoms iegūst ievērojami lielu negatīvu efektīvo lādiņu, bet ūdeņraža atoma kodolam (protonam) vienā pusē, kas attiecībā pret fluora atomu ir «ārpuse», gandrīz vairs nav elektrona mākoņa. Starp ūdeņraža atoma protonu un blakus esošās HF molekulas negatīvi lādēto fluora atomu rodas elektrostatiskā pievilkšanās, kura tad arī izraisa ūdeņraža saites veidošanos. Tas saistīts ar to, ka ūdeņraža jonam ir niecīgi izmēri un atšķirībā no citiem katjoniem tam nav iekšējo elektronu čaulu, kuras atgrūž negatīvi lādēti atomi, tāpēc ūdeņraža jons (protons) spēj iespieties citu atomu elektronu apvalkos.

Ūdeņraža saites veidošanos, mijiedarbojoties divām HF molekulām, var attēlot ar šādu shēmu:



Tajā ar svītrlīniju apzīmēta ūdeņraža saite, bet zīmes «+» un «-» attiecas uz atomu efektīvajiem lādiņiem.

No visa iepriekš teiktā var saprast, ka ūdeņraža saites veidošanās nosacījums ir tāds, ka atomam, ar kuru molekulā tieši saistīts ūdeņraža atoms, jābūt ar lielu elektronegativitāti. Tikai tad, ja ievērots šis nosacījums, ūdeņraža atoma elektrona mākonis pietiekami stipri novirzās uz sava partnera atoma pusi, bet šis atoms iegūst lielu negatīvu efektīvo lādiņu. Tieši tāpēc ūdeņraža saite raksturīga pašu elektronegatīvāko elementu savienojumiem — visspēcīgāk ūdeņraža saite izpaužas fluora savienojumiem un skābekļa savienojumiem, vājāk — slāpekļa savienojumiem un vēl vājāk — hlora savienojumiem un sēra savienojumiem.

Ūdeņraža saites enerģija ir ievērojami mazāka nekā parastās kovalentās saites enerģija (150...400 kJ/mol). Slāpekļa savienojumiem tā ir aptuveni vienāda ar 8 kJ/mol, bet fluora savienojumiem tā sasniedz aptuveni 40 kJ/mol. Taču šī enerģija ir pietiekama, lai izraisītu molekulu asociāciju, t. i., to apvienošanās dimēros (divkāršotas molekulas) vai polimēros, kuri vairākos gadījumos eksistē, ne tikai vielai atrodoties šķidrā stāvoklī, bet

saglabājas arī, tai pārejot tvaika stāvoklī. Tieši molekulu asociācija, kas apgrūtina vienu molekulu atraušānu no citām, ir iemesls tādu vielu kā fluorūdeņradis, ūdens un amonjaks anomāli augstajām kušanas un viršanas temperatūrām. Citas šo vielu īpatnības, kuras nosaka ūdeņraža saišu veidošanās un molekulu asociācija, aplūkotas tālāk, apskatot atsevišķus savienojumus.

Ūdeņraža saite ir cēlonis vairākām svarīgām īpatnībām, kas piemīt ūdenim — vielai, kurai ir milzīga nozīme procesos, kas noris dzīvajā un nedzīvajā dabā. Ūdens zināmā mērā nosaka arī tādu bioloģiski nozīmīgu vielu kā olbaltumvielu un nukleīnskābju īpašības.

CIETU VIELU UN ŠĶIDRUMU UZBŪVE

48. **Starpmolekulārā mijiedarbība.** Kad viela ir gāzveida stāvoklī, tad to veidojošās daļiņas — molekulas vai atomi — atrodas haotiskā kustībā, turklāt lielāko laiku daļu attālumi starp daļiņām (salīdzinājumā ar šo daļiņu izmēriem) ir lieli. Tā rezultātā mijiedarbības spēki starp daļiņām ir niecīgi.

Citādi ir, ja viela atrodas kondensētā stāvoklī — šķidrā vai cietā stāvoklī. Tad attālumi starp vielas daļiņām ir mazi, bet mijiedarbības spēki starp tām — lieli. Šie spēki notur šķidruma vai cietas vielas daļiņas citu pie citas. Tāpēc vielai kondensētā stāvoklī atšķirībā no gāzēm dotajā temperatūrā ir konstants tilpums.

Spēki, kas notur šķidruma vai cietas vielas daļiņas citu pie citas, ir elektriskie spēki. Taču atkarībā no tā, kas ir šīs daļiņas, — vai tās ir elementa metāla vai nemetāla atomi, joni vai molekulas, — šie spēki būtiski atšķiras.

Ja viela sastāv no atomiem, bet tā nav metāls, tad tās atomus savā starpā parasti saista kovalentā saite. Ja viela ir metāls, tad daļa tās atomu elektronu kļūst kopīgi visiem atomiem; šie elektroni brīvi pārvietojas starp atomiem, saistot tos citu ar citu. Ja viela sastāv no joniem, tad tos citu pie cita notur elektrostatiskie pievilksnās spēki. Kovalentā saite un jonu saite apskatītas IV nodaļā, bet saite starp daļiņām metālos — XVI nodaļā. Vielās ar molekulāru struktūru notiek starpmolekulāra mijiedarbība.

Starpmolekulārās mijiedarbības spēki, kurus sauc arī par Van der Vālsa spēkiem, ir vājāki nekā kovalentās saistības spēki, bet darbojas lielākos attālumos. Tie pamatojas uz dipolu elektrostatisko mijiedarbību, bet dipolu rašanās mehānisms dažādās vielās ir atšķirīgs.

Ja viela sastāv no polārām molekulām, piemēram, no H_2O vai HCl molekulām, tad kondensētā stāvoklī blakus esošie molekulārie dipoli orientējas cits attiecībā pret citu ar pretējiem poliēm, tā rezultātā novērojama to savstarpējā pievilksnās. Tādu starpmolekulārās mijiedarbības veidu sauc par orientācijas mijiedarbību. Molekulu siltumkustība kavē molekulu savstarpējo orientāciju, tāpēc, paaugstinoties temperatūrai, orientācijas efekts pavājinās.

Ja vielas sastāv no nepolārām molekulām, kuras spēj polarizēties, piemēram, no CO_2 molekulām, rodas inducētie dipoli. To rašanās iemesls ir tāds, ka katrs atoms savā tuvumā rada

elektrisko lauku, kuram ir polarizējoša iedarbība uz blakus molekulas tuvāko atomu. Molekula polarizējas, un izveidojies inducētais dipols savukārt polarizē blakus esošās molekulas. Tā rezultātā molekulas savstarpēji pievelkas cita pie citas. Šī indukcijas mijiedarbība novērojama arī vielām ar polārām molekulām, taču šajā gadījumā tā parasti ir stipri vājāka nekā orientācijas mijiedarbība.

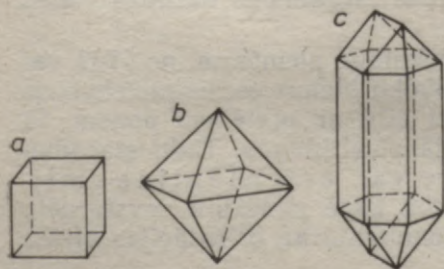
Elektronu kustība atomos, kā arī kodolu svārstība un ar to saistītā nepārtrauktā elektronu un kodolu savstarpējā stāvokļa maiņa izraisa acumirkliġo dipolu rašanos. Kā parāda kvantu mehānika, acumirkliġie dipoli cietās vielās un šķidrumos rodas saskaņoti, pie tam cits citam tuvākie blakus molekulu iecirkņi izrādās uzlādēti ar pretējas zīmes lādiņiem, tāpēc tie savstarpēji pievelkas. Šī parādība, kuru sauc par dispersijas mijiedarbību, novērojama visās vielās, tām atrodoties kondensētā stāvoklī. Piemēram, šīs mijiedarbības dēļ cēlgāzes zemās temperatūrās pāriet šķidrā stāvoklī.

Apskatīto starpmolekulārās mijiedarbības spēku relatīvais lielums atkarīgs no vielas molekulu polaritātes un polarizējamības. Jo lielāka molekulu polaritāte, jo lielāki orientācijas spēki. Jo lielāka deformējamība, jo vājāk saistīti atomu ārējie elektroni, t. i., jo lielāki šie atomi, jo ievērojami lielāki ir dispersijas spēki. Tādējādi vienvēda vielu rindā dispersijas mijiedarbība pieaug, palielinoties šo vielu molekulas veidojošo atomu izmēriem. Piemēram, no visas starpmolekulārās mijiedarbības dispersijas spēki HCl gadījumā ir 81%, HBr gadījumā — 95%, bet HI gadījumā — 99,5%. Indukcijas spēki gandrīz vienmēr ir mazi.

49. Vielas kristāliskais stāvoklis. Cietā stāvoklī vairumam vielu ir kristāliska uzbūve. Par to viegli pārliecināties, pāršķeļot vielas gabalu un apskatot iegūto lūzumu. Parasti lūzumā (piemēram, cukuram, sēram, metāliem) labi redzamas dažādos leņķos novietotās sīkās kristālu skaldnes, kas spīd, jo dažādi atstaro gaismu. Ja kristāli ir ļoti mazi, vielas kristālisko stāvokli var noteikt, izmantojot mikroskopu.

Katra viela parasti veido pilnīgi noteiktas formas kristālus. Piemēram, nātrija hlorīds kristalizējas kuba veidā (59. att. a), alauni — oktaedru veidā (59. att. b), nātrija nitrāts — prizmu veidā (59. att. c) utt. Kristālu forma ir viena no vielas raksturīgajām īpašībām.

Kristālu formu klasifikācija pamatojas uz kristālu simetriju. Kristālisko daudzskaldņu simetrijas dažādi gadījumi sīki ap-



59. att. Kristālu forma:

a — nātrija hlorīda kristāls; b — alauna kristāls; c — nātrija nitrāta kristāls.

skatīti kristalogrāfijas kursus. Šeit tikai norādīsim, ka visas daudzveidīgās kristālu formas var sakārtot septiņās grupās jeb kristāliskajās sistēmās, kuras savukārt iedalās klasēs.

Daudzas vielas, galvenokārt dzelzs, varš, dimants un nātrijs hlorīds, kristalizējas kubiskajā sistēmā. Šīs sistēmas vienkāršākās formas ir kubs, oktaedrs un tetraedrs. Magnijs, cinks, ledus un kvarcs kristalizējas heksagonālajā sistēmā. Šīs sistēmas pamatformas ir sešskaldņu prizma un bipiramīda.

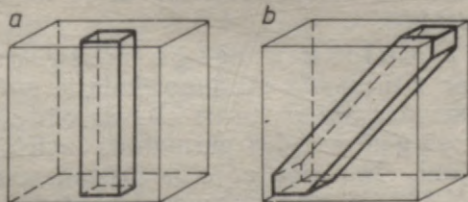
Dabiskie kristāli, kā arī mākslīgi iegūtie kristāli reti kad precīzi atbilst teorētiskajām formām. Parasti, izkausētai vielai sacietējot, kristāli saaug kopā, un tāpēc katra kristāla forma nav pilnīgi regulāra. Vielai strauji izdaloties no šķīduma, arī iegūst kristālus, kuru forma ir izkropļota, kristāliem nevienmērīgi augot kristalizācijas apstākļos.

Taču, lai cik nevienmērīga arī būtu kristāla attīstība, lai cik izkropļota būtu tā forma, leņķi, kurus veido dotās vielas kristāla skaldnes, ir nemainīgi. Tas ir viens no kristalogrāfijas pamatlikumiem — skaldņu leņķu nemainības likums. Tāpēc pēc divu skaldņu veidotā leņķa lieluma kristālā var noteikt, pie kādas kristālu sistēmas (singonijas) un pie kādas kristālu klases pieder dotais kristāls.

Kristāliskām vielām raksturīga īpatnība nav tikai kristālu forma. Lai gan viela kristālā ir pilnīgi homogēna, tomēr daudzās fizikālās īpašības (izturība, siltumvadītspēja, izturēšanās gaismas iedarbībā u. c.) kristāla iekšienē ne vienmēr ir vienādas visos virzienos. Šo kristāliskajām vielām piemītošo svarīgo īpatnību sauc par anizotropiju.

Izgriezīsim, piemēram, no akmeņsāls kubiskā kristāla divus vienāda biezuma stienišus (60. att.) — vienu perpendikulāri kuba skaldnēm, bet otru — pa kādas kuba skaldnes diagonāli, un pārbaudīsim šo stienīšu stiepes pretestību. Izrādās, ka otrā stienīša pārraušanai nepieciešamais spēks ir 2,5 reizes lielāks nekā pirmā stienīša pārraušanai nepieciešamais spēks. Acīmredzot akmeņsāls kristālu izturība virzienā, kas perpendikulārs kuba skaldnēm, 2,5 reizes mazāka nekā diagonāļu virzienā.

Daudzos kristālos atšķirība starp izturību dažādos virzienos ir tik liela, ka uzsitot vai laužot šie kristāli sašķeļas pa tām plāknēm, perpendikulāri kurām izturība ir minimāla. Šo kristālu īpašību sauc par skaldnību. Skaldnības izpausmes piemērs ir vizlas kristāli, kuri, kā zināms, sašķeļas ļoti plānās plāksnītēs.



60. att. No akmeņsāls kristāliem izgriezti stienīši:

a — stienītis izgriezts virzienā, kas perpendikulārs kuba skaldnēm; *b* — stienītis izgriezts virzienā, kas sakrīt ar vienas kuba skaldnes diagonāli.

50. Kristālu iekšējā uzbūve. Jau sen uzskatīja, ka kristāla ārējā forma atspoguļo tā iekšējo uzbūvi un ka šo formu nosaka molekulu, atomu vai jonu, t. i., to daļiņu, no kurām sastāv kristāls, regulārs izvietojums. Šo izvietojumu var iztēloties kā kristālrežģi — telpisku karkasu, kuru veido taisnas līnijas, kas krustojas. Līniju krustpunktos — kristālrežģa mezglos — atrodas daļiņu centri.

Kristālu iekšējo struktūru izdevās izpētīt XX gadsimtā, pēc tam kad 1912. gadā tika atklāta rentgenstaru difrakcija, uz kuru pamatojas rentgenstruktūranalīze.

Ja uz kristāla skaldni krit monohromatisku (t. i., vienāda garuma viļņu) rentgenstaru kūlis, tā liela daļa iziet cauri kristālam, bet kaut kāda daļa rentgenstaru kūļa tiek atstarota. Rentgenstarus atstaro plaknes, kuras veido daļiņas, kas ietilpst dotās vielas kristālrežģī. Tādas plaknes izturas kā svītras difrakcijas režģi; attālumi starp plaknēm ir tuvi rentgenstaru viļņu garumiem, tāpēc, rentgenstariem atstarojoties no paralēlām plaknēm, notiek to interference. Ja rentgenstaru kūlis uz kristāla skaldni krit noteiktos leņķos, novērojama atstarotā stara pastiprināšanās, kas tiek reģistrēta uz fotoplates, uz kuras iegūst dotā kristāla rentgenogrammu. Ja izmantotā starojuma viļņa garums ir zināms, atšifrējot rentgenogrammu, iespējams noteikt, cik liels dotās vielas kristālā ir attālums starp blakus plaknēm vai, kas ir tas pats, starp blakus atomiem (joniem).

Rentgenstruktūranalīze ir galvenā metode, kuru izmanto cietu vielu uzbūves pētīšanā. Dažos gadījumos izmanto elektronu difrakciju (elektronogrāfisko analīzi), kā arī neitronu difrakciju. Tagad ar rentgenstruktūranalīzes metodēm izpētīta desmitiem tūkstošu tādu neorganisku un organisku vielu uzbūve, kurām ir praktiska un zinātniska nozīme. Lieli panākumi gūti, atšifrējot bioloģiski nozīmīgu vielu struktūru (piemēram, hemoglobīna struktūru). Izmantojot rentgenstruktūranalīzes metodes, tiek noteikta dzīvo organismu iedzimtības vielas molekulārā uzbūve.

Atkarībā no to daļiņu dabas, kuras atrodas kristālrežģa mezglos, kā arī no tā, kādi mijiedarbības spēki starp šīm daļiņām dominē dotajā kristālā, izšķir molekulu, atomu, jonu un metālu režģus.

Molekulu režģu mezglos atrodas molekulas. Tās citu ar citu saista starpmolekulārie spēki. Atomu režģu mezglos atrodas atomi, kurus citu ar citu saista kovalentās saites. Jonu režģu mezglos pārmaiņus izvietojas pozitīvi un negatīvi lādēti joni. Tos citu ar citu saista elektrostātiskie pievilksnās spēki. Metālu režģu mezglos atrodas metāla atomi, starp kuriem brīvi pārvietojas šiem atomiem kopīgi elektroni. Metālu režģi apskatīti XVI nodaļā.

Molekulu un atomu režģi ir vielām ar kovalento saiti, jonu režģi — jonu savienojumiem, bet metālu režģi — metāliem un to sakausējumiem.

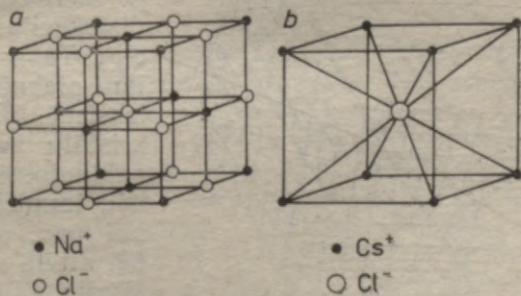
Tādu vielu, kurām ir atomu režģi, ir samērā maz. Pie tām pieder dimants, silīcijs un daži neorganiskie savienojumi. Šīm vielām raksturīga liela cietība, tās ir grūti kūstošas un nešķīst praktiski nekādos šķīdinātājos. Tādas šo vielu īpašības nosaka kovalentās saites stiprība.

Tādu vielu, kurās ir molekulu režģis, ir ļoti daudz. Pie šīm vielām pieder nemetāli (izņēmums — ogleklis un silīcijs), visi organiskie savienojumi, kuros nav jonu saites, un daudzas neorganiskās vielas. Starpmolekulārās mijiedarbības spēki ir stipri vājāki nekā kovalentās saistības spēki, tāpēc molekulu kristāliem ir neliela cietība, tie ir viegli kūstoši un gaistoši.

Pie savienojumiem, kuros ir jonu saite un kuri veido jonu režģus, pieder lielākā daļa sāļu un nedaudzi oksīdi. Jonu režģi nav tik izturīgi kā atomu režģi, bet ir izturīgāki par molekulu režģiem. Jonu savienojumiem ir samērā augstas kušanas temperatūras. Lielākajai daļai šo savienojumu gaistamība ir neliela.

Ekstē arī tādas vielas, kuru kristālos ievērojama nozīme ir divu veidu mijiedarbībai starp daļiņām. Tā, piemēram, grafītā oglekļa atomus vienā virzienā saista kovalentā saite, bet citā virzienā — metāliskā saite. Tāpēc grafīta režģi var uzskatīt gan par atomu režģi, gan par metālu režģi. Daudzos neorganiskajos savienojumos, piemēram, BeO, ZnS un CuCl, saite starp daļiņām, kas atrodas režģa mezglos, daļēji ir jonu saite, daļēji — kovalentā saite. Var uzskatīt, ka šādu savienojumu režģi ieņem starpstāvokli starp jonu režģi un atomu režģi.

Dažādu vielu režģi atšķiras savā starpā ne tikai pēc tā, kāda ir šos režģus veidojošo daļiņu daba, bet arī pēc šo daļiņu izvietojuma telpā — pēc režģa uzbūves. Katru režģi var raksturot ar tā elementāršūnu — kristāla vismazāko daļu, kurai piemīt visas dotā režģa struktūras īpatnības (61. att.). Kā redzams, NaCl kristālā katru jonu aptver seši tuvākie pretējas zīmes joni, bet CsCl kristālā — astoņi pretējas zīmes joni. Skaitli, kas parāda, cik tuvāko daļiņu atrodas apkārt kādai daļiņai kristālā, sauc par tās koordinācijas skaitli. Tādējādi Na^+ jona un Cl^- jona



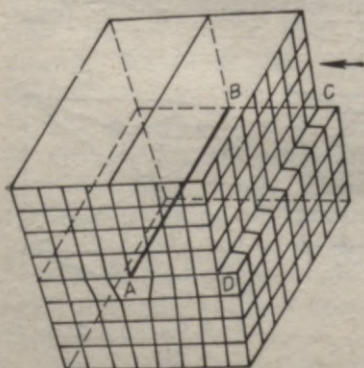
61. att. Nātrija hlorīda kristālrežģis (a) un cēzija hlorīda kristālrežģis (b).

koordinācijas skaitlis NaCl kristālā ir 6, bet Cs^+ jona un Cl^- jonu koordinācijas skaitlis CsCl kristālā ir 8. Abu šo sāļu kristālos, kā arī citu jonu savienojumu kristālos visas saites, kuras veido katrs jons ar tuvākajiem pretējas zīmes joniem, ir līdzvērtīgas. No tā var secināt, ka molekulas jēdziens nav attiecināms uz kristāliskām vielām, kurās ir jonu saite. Tāpat šis jēdziens nav piemērojams arī kristāliem ar atomu struktūru vai ar jauktu atomu-jonu struktūru. Tādās vielās kā dimants un karborunds SiC, kurām ir atomu režģis, vai kā ZnS un Al_2O_3 , kurām ir atomu-jonu struktūra, visas saites, ko katrs atoms veido ar tuvākajiem blakus atomiem, ir līdzvērtīgas.

51. Reālie kristāli. 50. paragrāfā aprakstītā kristāla struktūra, kurai raksturīgs noteikts telpiskais periodiskums, ir ideālā struktūra. Reālo kristālu uzbūves pētījumi parāda, ka jebkurā kristālā šis periodiskums ir nedaudz izjaukts. Reālajos kristālos novērojami struktūras defekti. Šo defektu skaits un to tips ietekmē dažas kristālisko vielu īpašības. Vairākos gadījumos šī ietekme ir ļoti spēcīga, bet dažas no tādām struktūrjutīgajām īpašībām ir ar ļoti lielu praktisku nozīmi.

Reālo kristālu struktūras defekti ir dažādi. Vispirms jau izšķir punktveida, lineāros un virsmas defektus. Vienkāršākie un tajā pašā laikā svarīgākie ir punktveida defekti, kurus veido neaizņemtie režģa mezgli jeb vakances un atomi, kuri atrodas starpmezglu telpā. Tādu defektu rašanās saistīta ar to, ka atsevišķiem atomiem vai joniem režģī piemīt enerģija, kas pārsniedz tās vidējo vērtību dotajā temperatūrā. Tādi atomi svārstās intensīvāk nekā citi un var pārvietoties no vienas vietas uz citu, piemēram, no režģa mezgla uz starpmezglu telpu. Atomu, kas izrāvies no mezgla, sauc par dislocētu atomu, bet neaizņemto vietu, kur tas iepriekš atradies, par vakanci. Jebkurā momentā vakancei blakus esošs atoms var pāriet uz to, izveidojot jaunu vakanci. Tādējādi vakances pārvietojas no vienas vietas uz citu. Punktveida defektiem ir ļoti liela ietekme uz pusvadītāju materiālu īpašībām.

Lineāros struktūras defektus sauc par dislokācijām. Vienkāršākais dislokācijas veids ir malas dislokācija. Tā ir mala vienai no atomārajām plaknēm, kura apraujas kristāla iekšienē. Dislokācija var rasties gan kristālu augšanas procesā, gan arī pakļaujot kristālus lokālai mehāniskai, termiskai vai cita veida iedarbībai (sk., piemēram, 142. att. a, b). 62. attēlā parādīta malas dislokācija (līnija AB), kas rodas, pabīdot daļu kristāla pa plakni ABCD virzienā, kurš parādīts ar bultiņu.



62. att. Malas dislokācijas shēma.

Analogi punktveida defektiem arī dislokācijas ir kustīgas. To kustīgums ir sevišķi liels metālu kristālos. Metālu mehāniskās īpašības ir stipri atkarīgas no dislokācijas blīvuma (t. i., no dislokāciju skaita tilpuma vienībā) un no to spējas pārvietoties kristālā (sk. 507. un 508. lpp.).

Virsmas defekti, kuri novērojami uz kristāla virsmas vai uz robežvirsmas starp kristāliem, ir defektu kombinācijas, kas veidojas no liela skaita dažādu punktveida un lineāro defektu.

52. Vielas amorfais stāvoklis. Sastopamas tādas cietas vielas, kuru lūzumā nevar ieraudzīt nekādas kristālu pazīmes. Piemēram, ja pāršķeļ parastā stikla gabalu, tā lūzums ir gluds un atšķirībā no kristālu lūzumiem to ierobežo nevis plakanas virsmas, bet gan izliektas virsmas. Tas pats novērojams, ja pāršķeļ sveķu, līmes vai dažu citu vielu gabalus. Tādu vielas stāvokli sauc par amorfo stāvokli.

Atšķirība starp kristāliskām un amorfām vielām sevišķi krasi izpaužas to attieksmē pret sildīšanu. Kristāliskas vielas kūst stingri noteiktā temperatūrā un šajā pašā temperatūrā arī notiek pāreja no šķidra stāvokļa cietā stāvoklī, turpretī amorfajām vielām nav noteiktas kušanas temperatūras. Amorfās vielas sildot pakāpeniski kļūst mīkstas, sāk izplūst un beidzot kļūst pavisam šķidrās. Atdziestot tās tāpat pakāpeniski sacietē.

Tā kā amorfajām vielām nav noteiktas kušanas temperatūras, tām piemīt arī citas īpatnības — daudzas amorfās vielas līdzīgi šķidrumiem ir tekošas, t. i., ja uz tām ilgstoši iedarbojas samērā nelieli spēki, tās pakāpeniski maina savu formu. Piemēram, sveķu gabals, kas nolikts uz plakanas virsmas, siltā telpā dažu nedēļu laikā izplūst un ieņem formu, kas atgādina disku.

Atšķirība starp kristālisko un amorfo vielu iekšējo uzbūvi ir šāda. Sakārtotais daļiņu izvietojums kristālā, kuru atspoguļo elementāršūna, saglabājas lielos kristāla iecirkņos, bet labi veidotiem kristāliem pat visā to tilpumā. Amorfajās vielās daļiņu izvietojuma sakārtotība novērojama tikai ļoti mazos iecirkņos. Turklāt vairākās amorfajās vielās pat šī lokālā sakārtotība ir tikai aptuvena. Šo atšķirību īsumā var formulēt šādi: kristālu struktūrai raksturīga tālā kārtība, bet amorfo vielu struktūrai — tuvā kārtība.

Amorfais stāvoklis raksturīgs, piemēram, silikātstikliem (sk. 182. §). Dažas vielas var atrasties gan kristāliskā, gan amorfā stāvoklī. Piemēram, silīcija(IV) oksīds SiO_2 dabā sastopams labi veidotu kvarca kristālu veidā, kā arī amorfā stāvoklī (minerāls krams). Pie tam kristāliskais stāvoklis vienmēr ir stabilāks. Tāpēc patvaļīga vielas pāreja no kristāliskā stāvokļa amorfajā stāvoklī nav iespējama, bet pretēja pārvērtība — patvaļīga pāreja no amorfā stāvokļa kristāliskajā stāvoklī — ir iespējama un dažreiz arī novērojama. Tādas pārvērtības piemērs ir atstiklošana — stikla patvaļīga kristalizācija paaugstinātās temperatūrās, kuras rezultātā stikls noārdās.

53. Šķidrums. Šķidrās stāvoklis ir starpstāvoklis starp gāzveida stāvokli un kristālisko stāvokli. Pēc dažām īpašībām šķidrums atgādina gāzes, pēc citām — cietas vielas. Ar gāzēm šķidrums kopīgas īpašības ir izotropija un tecētspēja, kas nosaka šķidrums spēju viegli mainīt ārējo formu. Taču šķidrums lielais blīvums un mazā saspiežamība tuvina tos cietām vielām.

Šķidrums spēja viegli mainīt savu formu liecina par to, ka šķidrums nav cieto starpmolekulārās mijiedarbības spēku. Tajā pašā laikā šķidrums mazā saspiežamība, kura nosaka šķidrums spēju dotajā temperatūrā saglabāt konstantu tilpumu, norāda, ka šķidrums starp daļiņām tomēr darbojas ievērojami lieli mijiedarbības spēki.

Katram agregātstāvoklim raksturīga noteikta attiecība starp vielas daļiņu potenciālo enerģiju un kinētisko enerģiju. Cietām vielām daļiņu vidējā potenciālā enerģija ir lielāka par to vidējo kinētisko enerģiju. Tāpēc cietās vielās daļiņas ieņem noteiktu stāvokli cita attiecībā pret citu un tikai svārstās ap šiem stāvokļiem. Gāzēm enerģiju attiecība ir apgriezta, tāpēc gāzes molekulas vienmēr atrodas haotiskā kustībā un starp molekulām praktiski nav kohēzijas spēku, tādēļ gāze vienmēr ieņem visu tai pieejamo tilpumu. Šķidrums daļiņu kinētiskā enerģija un potenciālā enerģija ir aptuveni vienādas, t. i., daļiņas saistītas cita ar citu, bet saistība nav cietā. Tāpēc šķidrums ir tekoši, bet dotajā temperatūrā tiem ir noteikts tilpums.

Ar struktūranalīzes metodēm noteikts, ka pēc struktūras šķidrums analogi amorfām vielām. Lielākajai daļai šķidrums novērojama tuvā kārtība — katrai molekulai tuvāko molekulu skaits un to savstarpējais izvietojums ir aptuveni vienāds visā dotā šķidrums tilpumā.

Daļiņu sakārtības pakāpe dažādiem šķidrums ir atšķirīga. Turklāt tā mainās, mainoties temperatūrai. Zemās temperatūrās, kas nedaudz pārsniedz dotās vielas kušanas temperatūru, dotajam šķidrums daļiņu izvietojuma sakārtības pakāpe ir liela. Paaugstinoties temperatūrai, tā samazinās. Kad šķidrums pakāpeniski sasilst, tā īpašības arvien vairāk un vairāk tuvojas gāzes īpašībām. Sasniedzot kritisko temperatūru (sk. 71. §), starpība starp šķidrums un gāzi izzūd.

Tā kā šķidrums iekšējai struktūrai ir līdzība ar amorfo vielu iekšējo struktūru, amorfās vielas bieži uzskata par šķidrums, kuriem ļoti liela viskozitāte, bet pie cietajām vielām pieskaita tikai tādas vielas, kas atrodas kristāliskajā stāvokli. Pielīdzinot amorfās vielas šķidrums, tomēr jāatceras, ka atšķirībā no parastajiem šķidrums amorfajās vielās daļiņām piemīt niecīgs kustīgums, kas ir tāds pats kā kristālos.

**ĶĪMISKO REAKCIJU NORISES
VISPĀRĪGĀS LIKUMSAKARĪBAS****54. Enerģijas pārvēršanās ķīmiskajās reakcijās.**

Ķīmiskās reakcijas noris ar enerģijas izdalīšanos vai ar enerģijas uzņemšanu. Parasti šī enerģija izdalās vai tiek uzņemta siltuma veidā. Tā, piemēram, degšana, metālu savienošanās ar sēru vai hloru un skābju neitralizācija ar bāzēm ir saistītas ar ievērojamu siltuma daudzuma izdalīšanos. Turpretī tādu reakciju norisei kā kalcija karbonāta sadalīšanās vai slāpekļa(II) oksīda veidošanās no slāpekļa un skābekļa nepieciešama nepārtraukta siltuma pievadīšana no ārienes. Ja siltuma pievadīšanu pārtrauc, reakcijas norise momentāni apstājas. Protams, šādas reakcijas noris ar siltuma uzņemšanu.

Siltuma izdalīšanās, savstarpēji iedarbojoties dažādām vielām, ļauj izdarīt secinājumu, ka šīm vielām jau pirms reakcijas kaut kādā slēptā formā piemīt noteikts enerģijas daudzums. Tādu enerģijas veidu, kas apslēpta vielās, bet atbrīvojas kā ķīmiskos, tā arī dažos fizikālos procesos (piemēram, tvaiku kondensācija vai vielas kristalizācija no šķīdumiem), sauc par vielas iekšējo enerģiju (sk. arī 66. §).

Ķīmiskajās pārvērtībās atbrīvojas daļa no vielā apslēptās enerģijas. Izmērot reakcijā izdalīto siltuma daudzumu (tā saukto reakcijas siltumefektu), var spriest par šī enerģijas krājuma izmaiņām.

Dažās reakcijās novērojama enerģijas izdalīšanās vai absorbcija starojuma veidā. Parasti tajos gadījumos, kad reakcija saistīta ar gaismas izstarošanu, iekšējā enerģija starojumā pārvēršas nevis tieši, bet gan ar siltuma enerģijas starpniecību. Piemēram, gaisma, kas novērojama oglēm degot, faktiski ir sekas tam, ka reakcijā izdalītais siltums sakarsē ogles tik tālu, ka tās sāk spīdēt. Taču ir pazīstami arī tādi procesi, kuru norises gaitā iekšējā enerģija tieši pārvēršas starojuma enerģijā. Tādus procesus sauc par auksto spīdēšanu jeb *luminescenci*. Liela nozīme ir iekšējās enerģijas un elektriskās enerģijas savstarpējām pārvērtībām (sk. 98. §). Reakcijās, kuras noris ar sprādzienu, iekšējā enerģija pārvēršas mehāniskajā enerģijā (daļa pārvēršas tieši, bet daļa vispirms pārvēršas siltumā).

Tātad ķīmiskajās reakcijās vielu iekšējā enerģija, no vienas puses, un siltuma enerģija, starojuma enerģija, elektriskā enerģija vai mehāniskā enerģija, no otras puses, savstarpēji pārvēršas cita citā. Reakcijas, kas noris ar enerģijas izdalīšanos, sauc par

eksotermiskām reakcijām, bet reakcijas, kurās enerģija tiek uzņemta, — par endotermiskām reakcijām.

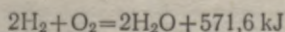
55. Termoķīmija. Enerģētiskajām izmaiņām, kas saistītas ar ķīmisko reakciju norisi, ir liela praktiska nozīme. Dažreiz šīs izmaiņas ir pat svarīgākas nekā jaunu vielu rašanās šajās reakcijās. Par piemēru šeit var noderēt kurināmā degšanas reakcijas. Tāpēc reakciju siltumefektus jau sen rūpīgi pēta. Ķīmijas nozari, kas nodarbojas ar reakciju siltumefektu kvantitatīvo pētīšanu, sauc par *termoķīmiju*.

XVIII gadsimta beigās bija noskaidrota šāda likumsakarība: ja, kādam savienojumam veidojoties, izdalās (vai tiek uzņemts) noteikts siltuma daudzums, tad, šim savienojumam tādos pašos apstākļos noārdoties, tieši tāds pats siltuma daudzums tiek uzņemts (vai izdalīts). Šāds atzinums izriet no enerģijas nezūdamības likuma, un no tā var secināt, — jo vairāk siltuma izdalās, kādam savienojumam veidojoties, jo vairāk enerģijas jāpatērē, lai šo savienojumu noārdītu. Tāpēc tās vielas, kuru rašanās procesā izdalās daudz siltuma, ir visai stabilas un grūti sadalāmas.

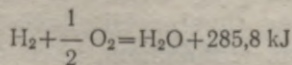
Termoķīmisko mērījumu rezultātus — reakciju siltumefektus pieņemts attiecināt uz vienu molu reakcijā iegūtās vielas. Siltuma daudzumu, kas izdalās, veidojoties vienam molam savienojuma no vienkāršām vielām, sauc par dotā savienojuma rašanās siltumu. Piemēram, apgalvojums, ka «ūdens rašanās siltums ir 285,2 kJ/mol» nozīmē, ka, veidojoties 18 g šķidra ūdens no 2 g ūdeņraža un 16 g skābekļa, izdalās 285,8 kJ enerģijas.

Ja elements var veidot vairākas vienkāršas vielas, tad rašanās siltuma aprēķinos ņem vērā to vienkāršo vielu, kas elementam dotajos apstākļos ir visstabilākā. Dotajos apstākļos visstabilāko vienkāršo vielu rašanās siltumus pieņem vienādus ar nulli. Turpretī mazāk stabilu vienkāršo vielu rašanās siltumi ir vienādi ar to rašanās siltumiem, šīm vielām veidojoties no stabilajām vienkāršajām vielām. Piemēram, skābeklim parastos apstākļos visstabilākā ir molekulārā forma O_2 , kuras rašanās siltumu pieņem vienādu ar nulli. Turpretī ozona O_3 rašanās siltums ir -142 kJ/mol, jo, veidojoties vienam molam O_3 no molekulārā skābekļa, tiek uzņemti 142 kJ siltuma.

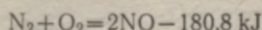
Siltumefektus var ietvert reakciju vienādojumos. Ķīmiskos vienādojumus, kuros uzrādīti uzņemtā vai izdalītā siltuma daudzumi, sauc par termoķīmiskajiem vienādojumiem. Siltumefekta lielumu parasti uzrāda vienādojuma labajā pusē ar plusa zīmi eksotermiskām reakcijām, bet ar mīnusa zīmi — endotermiskām reakcijām. Piemēram, ūdens rašanās termoķīmiskais vienādojums



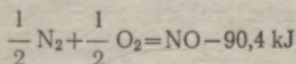
vai



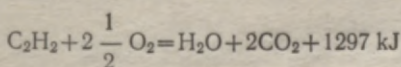
Slāpekļa(II) oksīda rašanās siltums ir negatīvs lielums un vienāds ar $-90,4$ kJ/mol. Reakcijas termokīmiskais vienādojums



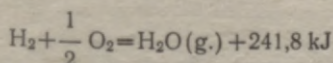
vai



Ļoti svarīgs raksturlielums vielām, ko izmanto par kurināmo, ir sadegšanas siltums. Arī šo lielumu pieņemts attiecināt uz vienu molu vielas. Tā apgalvojums «acetilēna sadegšanas siltums ir 1297 kJ/mol» ir ekvivalents termokīmiskajam vienādojumam



Siltumefekta lielums ir atkarīgs no izejvielu un reakcijas produktu dabas, to agregātstāvokļa un temperatūras. Lai ērtāk varētu salīdzināt dažādu reakciju siltumefektus, tos parasti attiecina uz gadījumu, kad izejvielu un reakcijas produktu temperatūra ir 25°C .* Turklāt pieņem, ka vielas, kas piedalās reakcijā, atrodas tādā agregātstāvoklī, kurš dotajai vielai šajā temperatūrā — tā sauktajā standarttemperatūrā — ir visstabilākais. Ja tomēr interese izraisa rašanās siltums vielai, kas atrodas citā agregātstāvoklī nekā tas, kurā viela stabila 25°C temperatūrā, tad šo stāvokli norāda reakcijas vienādojumā ar saīsinājumu pie vielas formulas. Kristālisku stāvokli apzīmē ar saīsinājumu (kr.), šķidru stāvokli — ar (šķ.), bet gāzveida stāvokli — ar (g.). Tā, piemēram, ūdens tvaika rašanās siltums ir $241,8$ kJ/mol, bet atbilstošais termokīmiskais vienādojums:



Skaidrs, ka šķidra ūdens rašanās siltuma ($285,8$ kJ/mol) un ūdens tvaika rašanās siltuma ($241,8$ kJ/mol) starpību veido viena mola ūdens (18 g) iztvaikošanas siltums 25°C temperatūrā.

56. Termokīmiskie aprēķini. Pamatprincipu, uz kura pamatojas visi termokīmiskie aprēķini, 1840 . gadā atklāja krievu ķīmiķis akadēmiķis H. Hess. Sis princips, kas pazīstams kā Hesa likums, ir atsevišķs enerģijas nezūdamības likuma gadījums un to var formulēt tā.

Reakcijas siltumefekts ir atkarīgs tikai no vielu sākuma un beigū stāvokļa, bet tas nav atkarīgs no procesa norises stadijām.

* Šajā grāmatā visi siltumefekti, to skaitā arī vielu rašanās siltumi, attiecināti uz 25°C temperatūru.

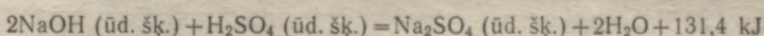
Aplūkosim piemēru, kas izskaidro Hesa likumu. Nātrija sulfāta šķīdumu no sērskābes un nātrija hidroksīda šķīdumiem var pagatavot divējādi.

1. Sajaucot šķīdumu, kurā ir divi moli NaOH, ar šķīdumu, kurā ir viens mols H_2SO_4 .

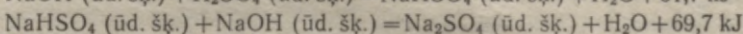
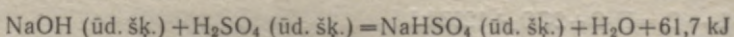
2. Sajaucot šķīdumu, kurā ir viens mols NaOH, ar šķīdumu, kurā ir viens mols H_2SO_4 , un iegūtajam skābā sāls ($NaHSO_4$) šķīdumam vēl pielejot hidroksīda šķīdumu, kas satur vienu molu NaOH.

Uzraksta šo reakciju termoķīmiskos vienādojumus.

Pirmais gadījums



Otrais gadījums

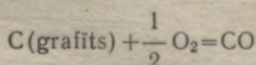


Simbols (ū.d. šķ.) rāda, ka vielas ņemtas ūdens šķīdumos.

Saskaņā ar Hesa likumu siltumefektiem abos gadījumos jābūt vienādiem. Ja otrā gadījumā saskaita abu atsevišķo stadiju siltumefektus, iegūst to pašu summāro siltumefektu $61,7 + 69,7 = 131,4 \text{ kJ}$, ko novēro pirmajā gadījumā.

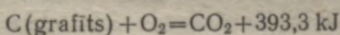
Tādējādi termoķīmiskos vienādojumus var saskaitīt tāpat kā parastos ķīmisko reakciju vienādojumus.

Izmantojot Hesa likumu, iespējams aprēķināt reakciju siltumefektus arī tajos gadījumos, kad to tieša izmērīšana kādu apstākļu dēļ nav iespējama. Kā piemēru šāda veida aprēķiniem aplūkosim oglekļa(II) oksīda rašanās siltuma aprēķinu, tam veidojoties no grafiņa un skābekļa:

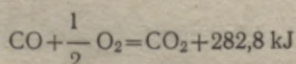
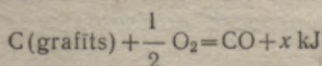


Izmērit šīs reakcijas siltumefektu ir ļoti grūti, jo, grafiņam degot ierobežotā skābekļa daudzumā, rodas nevis oglekļa(II) oksīds, bet gan tā maisījums ar oglekļa(IV) oksīdu. Taču CO rašanās siltumu var izskaitļot, ja zināms CO sadegšanas siltums ($282,8 \text{ kJ/mol}$) un oglekļa(IV) oksīda rašanās siltums ($393,3 \text{ kJ/mol}$).

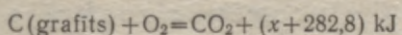
Grafiņa degšanu attēlo termoķīmiskais vienādojums



Lai aprēķinātu CO rašanās siltumu, sadala šo reakciju divās stadijās:

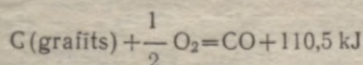


un saskaita šīm stadijām atbilstošos termokīmiskos vienādojumus. Iegūst summāro vienādojumu

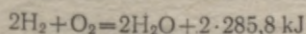
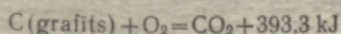
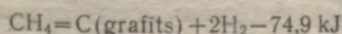
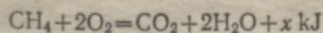


Saskaņā ar Hesa likumu šīs summārās reakcijas siltumefekts vienāds ar grafīta tiešās sadegšanas reakcijas siltumefektu, t. i.,

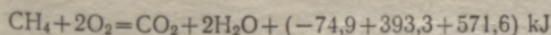
$$x + 282,8 = 393,3. \text{ No šejienes } x = 110,5 \text{ kJ vai}$$



Aplūkosim vēl vienu Hesa likuma izmantošanas piemēru. Aprēķināsim metāna CH_4 sadegšanas reakcijas siltumefektu, ja zināmi rašanās siltumi metānam (74,9 kJ/mol) un tā sadegšanas produktiem — oglekļa(IV) oksīdam (393,3 kJ/mol) un ūdenim (285,8 kJ/mol). Vispirms uzraksta metāna degšanas reakcijas summāro vienādojumu, bet pēc tam pa stadijām. Attiecīgie termokīmiskie vienādojumi ir šādi:



Saskaitot pēdējos trīs termokīmiskos vienādojumus, kas atbilst reakcijas norīsei pa stadijām, iegūst metāna degšanas summāro vienādojumu:



Saskaņā ar Hesa likumu $-74,9 + 393,3 + 571,6 = x$, no kurienes metāna sadegšanas siltums $x = 890 \text{ kJ}$.

Aplūkotais piemērs uzskatāmi ilustrē Hesa likuma praktiski nozīmīgos secinājumus: *ķīmiskās reakcijas siltumefekts ir vienāds ar reakcijā iegūto vielu rašanās siltumu summu, no kuras atņemti izejvielu rašanās siltumi*. Abas saskaitīšanas izdarītas, ievērojot reaģējošo vielu molu skaitu saskaņā ar reakcijas vienādojumu.

57. Ķīmiskās reakcijas ātrums. Ķīmiskās reakcijas noris ar atšķirīgiem ātrumiem. Dažas no tām pilnībā noris niecīgās sekundes daļās, citām nepieciešamas minūtes, stundas, dienas, gadi, gadu desmiti vai vēl ilgāks laika periods. Turklāt viena un tā pati reakcija atkarībā no ārējiem apstākļiem, piemēram, temperatūras, var norisēt ātri (sildot) vai lēni (dzesējot), pie tam reakcijas ātruma atšķirības var būt ļoti lielas.

Ķīmisko reakciju ātrumu izpētīšanai ir ļoti liela zinātniska un praktiska nozīme. Piemēram, ķīmiskajā rūpniecībā reakcijas ātrummam ir izšķiroša nozīme, aprēķinot ražošanas aparatūras apjomus un iegūstamā produkta daudzumu.

Aplūkojot jautājumu par reakciju ātrumu, izšķir reakcijas, kas noris homogēnā sistēmā (homogēnās reakcijas), un reakcijas, kas noris heterogēnā sistēmā (heterogēnās reakcijas).

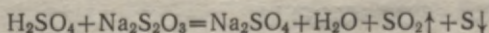
Ķīmijā par sistēmu sauc aplūkojamo vielu vai vielu kopumu. Sistēmai tiek pretstatīta ārējā vide — vielas, kas no visām pusēm ietver sistēmu. Parasti sistēma no vides ir fiziski norobežota.

Izšķir homogēnas un heterogēnas sistēmas. Par homogēnu sauc tādu sistēmu, kas sastāv no vienas fāzes, par heterogēnu — sistēmu, kas sastāv no vairākām fāzēm. Fāze ir sistēmas daļa, kas atdalīta no citām sistēmas daļām ar robežvirsmu, kuru pārejot, īpašības mainās lēcienveidīgi.

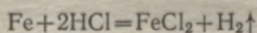
Par homogēnas sistēmas piemēru var noderēt jebkurš gāzu maisījums (ja spiediens nav sevišķi liels, visas gāzes neierobežoti šķīst cita citā), piemēram, slāpekļa un skābekļa maisījums. Cits homogēnas sistēmas piemērs ir vairāku vielu šķīdums vienā šķīdinātājā, piemēram, nātrija hlorīda, magnija sulfāta, slāpekļa un skābekļa šķīdums ūdenī. Abos šajos gadījumos sistēma sastāv tikai no vienas fāzes — pirmajā gadījumā no gāzes fāzes, otrajā gadījumā — no ūdens šķīduma.

Heterogēnu sistēmu piemēri ir šādas sistēmas: ūdens ar ledu, piesātināts šķīdums ar nogulsniem, ogle un sērs gaisa atmosfērā. Trešajā gadījumā sistēma sastāv no trim fāzēm — no divām cietām fāzēm un vienas gāzes fāzes.

Ja reakcija noris homogēnā sistēmā, tā izplatās visā sistēmas tilpumā. Piemēram, salejot un samaisot sērskābes un nātrija tiolsulfāta šķīdumus, saduļķošanas, ko izraisa sēra izgulsnēšanās, novēro visā šķīduma tilpumā:



Ja reakcija noris starp vielām, kas veido heterogēnu sistēmu, tā var notikt tikai uz sistēmu veidojošo fāžu robežvirsmām. Piemēram, metāla šķīšana skābē



var norisēt tikai uz metāla virsmas, jo tikai šeit saskaras abas reaģējošās vielas. Sakarā ar to homogēnu un heterogēnu reakciju ātruma noteikšana ir atšķirīga.

Homogēnas reakcijas ātrumu izsaka ar vielas daudzumu, kas vienā laika vienībā izreaģē vai rodas reakcijā sistēmas tilpuma vienībā.

*Heterogēnas reakcijas ātrumu izsaka ar vielas daudzumu, kas vienā laika vienībā izreaģē vai rodas reakcijā uz fāžu robežvirsmas laukuma vienības.**

* Cieta ķermeņa virsmas lielums dažreiz grūti izmērāms. Tāpēc heterogēnas reakcijas ātrumu dažreiz attiecina nevis uz virsmas vienību, bet uz cietās fāzes masas vai tilpuma vienību.

Abas šīs definīcijas var uzrakstīt matemātiskā formā. Izmanto šādus apzīmējumus: v_{homog} — reakcijas ātrums homogēnā sistēmā; v_{heterog} — reakcijas ātrums heterogēnā sistēmā; n — molu skaits kādai no reakcijā iegūtajām vielām; V — sistēmas tilpums; t — laiks; S — fāzu robežvirsmas laukums, uz kuras noris reakcija; Δ — pieauguma zīme ($\Delta n \equiv n_2 - n_1$; $\Delta t \equiv t_2 - t_1$). Tādā gadījumā

$$v_{\text{homog}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t}$$

$$v_{\text{heterog}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

Pirmo no šiem vienādojumiem var vienkāršot. Vielas molu skaita n attiecība pret sistēmas tilpumu V ir dotās vielas molārā koncentrācija C :

$$\frac{n}{V} = C$$

No šejienes

$$\frac{\Delta n}{V} = \Delta C$$

Ievietojot iegūst, ka

$$v_{\text{homog}} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Šis vienādojums ir matemātiskā izteiksme citai reakcijas ātruma definīcijai homogēnā sistēmā: *reakcijas ātrumu homogēnā sistēmā izsaka ar kādas reaģējošās vielas vai reakcijā iegūtās vielas koncentrācijas maiņu laika vienībā.*

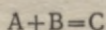
Kā jau iepriekš minēts, izmantojot praksē ķīmiskās reakcijas, ļoti svarīgi ir zināt, ar kādu ātrumu reakcija noris dotajos apstākļos un kā šie apstākļi jāizmaina, lai reakcija norisētu ar mums vēlamu ātrumu. Ķīmijas nozari, kas pēta ķīmisko reakciju ātrumus, sauc par ķīmisko kinētiku.

Svarīgākie faktori, kas ietekmē reakciju ātrumu, ir reaģējošo vielu daba, to koncentrācija, temperatūra un katalizatora klātbūtne sistēmā. Dažu heterogēnu reakciju ātrums vēl atkarīgs no šķidrums vai gāzes kustības intensitātes uz fāzu robežvirsmas, uz kuras noris reakcija.

58. Reakcijas ātruma atkarība no reaģējošo vielu koncentrācijas. Nepieciešams priekšnosacījums ķīmiskajai mijiedarbībai starp izejvielu daļiņām (molekulām, joniem) ir to savstarpējās sadursmes (triecieni). Precīzāk izsakoties, daļiņām jātuvinās tik tālu, lai uz vienas daļiņas atomiem sāktu iedarboties elektriskie lauki, ko rada otras daļiņas atomi. Tikai šādos apstākļos kļūst iespējamas tās elektronu pārejas un atomu pārgrupēšanās, kuru

rezultātā veidojas jaunu vielu — reakcijas produktu molekulas. Tāpēc reakcijas ātrums ir proporcionāls sadursmju skaitam, kuras notiek starp reaģējošo vielu molekulām.

Sadursmju skaits ir jo lielāks, jo lielākas izejvielu koncentrācijās vai, kas ir gluži tas pats, jo lielāks reaģējošo vielu koncentrāciju reizinājums. Tā reakcijas

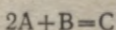


ātrums ir proporcionāls koncentrāciju A un B reizinājumam. Apzīmējot vielu A un B koncentrācijas attiecīgi ar [A] un [B], var rakstīt

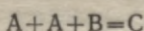
$$v=k[A][B]$$

kur k — proporcionalitātes koeficients, ko sauc par dotās reakcijas ātruma konstanti.

Līdzīgā veidā reakcijai



vai, kas ir gluži tas pats,



var rakstīt

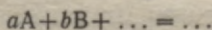
$$v=k[A][A][B]=k[A]^2[B]$$

No šī vienādojuma redzams, ka katras vielas koncentrācija reakcijas ātruma konstantē ietverta tādā pakāpē, kas vienāda ar atbilstošo koeficientu reakcijas vienādojumā.

Iepriekš izteiktos apsvērumus apstiprina darbīgo masu likums, kuru eksperimentāli 1867. gadā atklāja K. Guldbergs un P. Vāge.

Ķīmiskās reakcijas ātrums konstantā temperatūrā ir tieši proporcionāls reaģējošo vielu koncentrāciju reizinājumam, pie tam katra koncentrācija ņemta pakāpē, kas vienāda ar koeficientu pie dotās vielas formulas reakcijas vienādojumā.

Lai iegūtu darbīgo masu likuma vienādojumu, uzraksta vispārīgā veidā ķīmiskās reakcijas vienādojumu:



Darbīgo masu likumu tad var uzrakstīt šādā formā:

$$v=k[A]^a[B]^b\dots$$

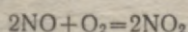
Lielie burti šajā gadījumā aizstāj vielu formulas, bet mazie burti — koeficientus reakcijas vienādojumā.

Ātruma konstantes k skaitliskā vērtība ir atkarīga no reaģējošo vielu dabas, temperatūras un katalizatoru klātienas, bet tā nav atkarīga no vielu koncentrācijas.

Darbīgo masu likumam pakļaujas vienkāršās reakcijas. Saliktās reakcijās, kas ir vairāku paralēli vai secīgi norisošu vien-

kāršo reakciju summa, katra atsevišķā reakcija pakļaujas darbīgo masu likumam, bet viss process kopumā ne.

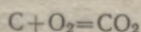
Darbīgo masu likuma izmantošanas piemērs ir slāpekļa oksīda oksidēšanās reakcijas



ātruma atkarība no NO un O₂ koncentrācijas

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Heterogēno reakciju gadījumā darbīgo masu likuma vienādojumā ietvertas tikai to vielu koncentrācijas, kuras atrodas gāzes fāzē vai šķīdumā. Cietā fāzē esošo vielu koncentrācija parasti ir konstants lielums, tāpēc tā ietverta ātruma konstantes sastāvā. Piemēram, ogles degšanas reakcijas vienādojumam



darbīgo masu likumu raksta tā:

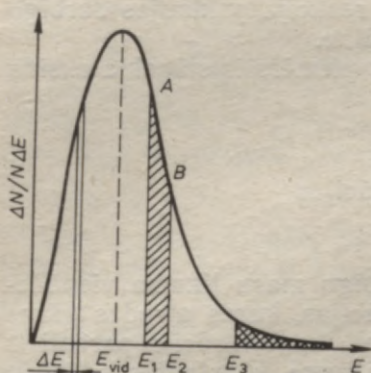
$$v = k' \text{const}[\text{O}_2] = k[\text{O}_2]$$

kur $k = k' \text{const}$.

59. Reakcijas ātruma atkarība no temperatūras un reaģējošo vielu dabas. Izmantojot molekulāri kinētisko gāzu un šķidrums teoriju, iespējams aprēķināt sadursmju skaitu starp reaģējošo vielu molekulām noteiktos apstākļos. Ja izmanto šo aprēķinu rezultātus, izrādās, ka sadursmju skaits starp vielu molekulām parastos apstākļos ir tik liels, ka visām reakcijām jānoris praktiski momentāni. Patiesībā tomēr vairums reakciju noris daudz lēnāk. So pretrunu var izskaidrot, ja pieņem, ka ne jau katras reaģējošo vielu molekulu sadursmes rezultātā veidojas reakcijas produkts. Lai norisētu reakcija, t. i., lai veidotos jaunas molekulas, vispirms nepieciešams saraut vai vismaz vājināt saites starp atomiem izejvielu molekulās. Šim nolūkam nepieciešams zināms enerģijas daudzums. Ja molekulām, kuras saduras, šāda enerģija nepiemīt, sadursme ir neefektīva, un jauna molekula neveidojas. Ja turpretī sadūrušos molekulu kinētiskā enerģija ir pietiekami liela; lai izejvielu molekulās saites vājinātu vai sarautu, sadursmes rezultātā var notikt atomu pārkārtošanās un izveidoties jaunas vielas molekulas.

Enerģijas pārākumu, kas nepieciešams molekulām, lai to sadursmes rezultātā rastos jauna viela, sauc par dotās reakcijas aktivācijas enerģiju. Aktivācijas enerģiju izsaka kJ/mol. Molekulas, kurām piemīt tāda enerģija, sauc par aktīvām molekulām.

Aktīvo molekulu skaits pieaug, paaugstinoties temperatūrai. No tā izriet, ka arī ķīmiskās reakcijas ātrumam jāpalielinās, paaugstinoties temperatūrai. Kā liecina novērojumi, paaugstinoties temperatūrai, ķīmiskās reakcijas tiešām noris ātrāk.



63. att. Gāzes molekulu sadalījums pēc to kinētiskās enerģijas.

Laukums $E_1 A B E_2$ ir vienāds to molekulu daļai, kuru enerģija atrodas intervālā no E_1 līdz E_2 . Laukums, ko klāj tīklveida svitrojums, vienāds to molekulu daļai, kuru enerģija ir lielāka par E_3 .

Lai labāk izprastu temperatūras paātrinājošo ietekmi uz ķīmisko reakciju norisi, noskaidrosim, kā sadalās vielas molekulas pēc tām piemērošās enerģijas. Tā, piemēram, 63. attēlā dots šāds sadalījums gāzei, kas atrodas konstantā temperatūrā. Uz horizontālās ass atlikta vienas gāzes molekulas enerģija E , bet uz vertikālās ass — molekulu kopējā skaita daļa, kurām piemīt enerģija, kas atrodas šaurā intervālā no E līdz $E + \Delta E$, dalīta ar šī intervāla lielumu ΔE . Ja gāzes kopējo molekulu skaitu apzīmē ar N , bet to daļu, kam piemīt norādītajam šaurajam intervālam atbilstošā enerģija, ar ΔN , tad uz ordinātu ass atliktais lielums ir vienāds ar $\Delta N/N\Delta E$.

Aplūkosim stabiņu, kura platums ΔE , bet augstums atbilst liknes ordinātai (sk. 63. att.). Tāda stabiņa laukums ir vienāds ar $\frac{\Delta E \Delta N}{N \Delta E} = \frac{\Delta N}{N}$, t. i., ar to molekulu daļu, kuru enerģija atrodas intervālā ΔE . Līdzīgā veidā laukums, ko ierobežo likne, divas ordinātas (piemēram, ordinātas, kas atbilst enerģijas vērtībām E_1 un E_2) un abscisu ass (laukums $E_1 A B E_2$ 63. attēlā), ir vienāds ar gāzes molekulu daļu, kuru enerģija atrodas dotajā intervālā — konkrētā gadījumā robežās no E_1 līdz E_2 . Tieši tāpat laukums, kurš atrodas zem liknes un kuru kreisā pusē norobežo ordināta (piemēram, E_3), ir vienāds ar to molekulu daļu, kuru enerģija pārsniedz E_3 vērtību (laukums 63. attēlā, kuru klāj tīklveida svitrojums). Viss laukums, ko ierobežo likne un abscisu ass, uzskatāms par vienu vienību.

No 63. attēlā dotās liknes redzams, ka gāzes molekulas, atrodoties konstantā temperatūrā, savā starpā atšķiras pēc tām piemērošās enerģijas. Vislielākajai daļai molekulu enerģija atbilst kādam vidējam lielumam E_{vid} vai arī ir tuva tam. Tomēr ir arī molekulas, kuru enerģija ir lielāka par E_{vid} vai mazāka par to. Jo vairāk šis lielums atšķiras no E_{vid} , t. i., jo tālāk no maksimuma atrodas liknes punkts, jo mazāka ir vielas molekulu daļa, kurām šāda enerģija raksturīga.

Kā mainās likne, mainoties temperatūrai? 64. attēlā abas liknes atbilst vienam un tam pašam gāzes daudzumam, kas atrodas dažādās temperatūrās T_1 un T_2 ($T_2 > T_1$). Kā attēlā redzams, likne,

kas atbilst temperatūrai T_2 , novirzīta pa labi, t. i., lielāko enerģiju virzienā.

Ja 64. attēlā ar E_a apzīmējam kādas reakcijas aktivācijas enerģiju, kura norisinās ar minētās gāzes līdzdalību, tad skaidri redzams, ka, temperatūrai paaugstinoties, strauji pieaug tā gāzes molekulu daļa, kuru enerģija pārsniedz E_a .

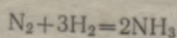
Reakcijas ātruma palielināšanos, pieaugot temperatūrai, pieņemts raksturot ar reakcijas ātruma temperatūras koeficientu, t. i., ar skaitli, kas rāda, cik reizi palielinās dotās reakcijas ātrums, sistēmas temperatūrai pieaugot par 10 grādiem. Dažādām reakcijām šis koeficients ir atšķirīgs. Vairumam reakciju parastās temperatūrās tā skaitliskā vērtība svārstās robežās no 2 līdz 4.

Šī temperatūras koeficienta šķietami nelielā vērtība tomēr nosaka ļoti strauju reakcijas ātruma pieaugumu, ja temperatūra palielinās ievērojami. Piemēram, ja temperatūras koeficients ir 2,9, tad, temperatūrai paaugstinoties par 100 grādiem, reakcijas ātrums palielinās $2,9^{10}$, t. i., aptuveni 50 000 reizi.

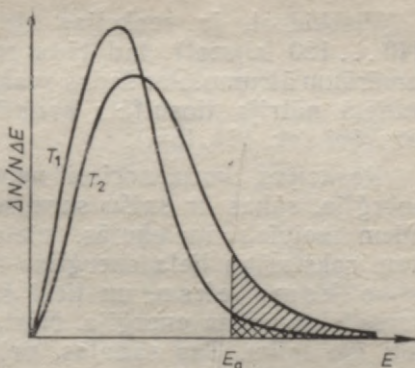
Dažādu reakciju aktivācijas enerģija ir atšķirīga. Tās lielums ir faktors, ar kura starpniecību izpaužas reaģējošo vielu dabas ietekme uz reakcijas ātrumu. Dažām reakcijām aktivācijas enerģija ir maza, citām, tieši otrādi — ļoti liela.

Ja aktivācijas enerģija ļoti maza (mazāka par 40 kJ/mol), tas nozīmē, ka ievērojama daļa sadursmju starp reaģējošo vielu molekulām noslēdzas ar reakciju. Tādas reakcijas ātrums ir ļoti liels. Piemērs reakcijām ar niecīgu aktivācijas enerģiju ir jonu reakcijas šķīdumos, kur iedarbība notiek starp pretēji lādētiem joniem. Eksperimentāli pierādīts, ka tādas reakcijas norisinās praktiski momentāni.

Ja turpretī reakcijas aktivācijas enerģija ir ļoti liela (lielāka par 120 kJ/mol), tas nozīmē, ka tikai ļoti niecīga daļa reaģējošo vielu daļiņu sadursmju noslēdzas ar ķīmisku reakciju. Tādas reakcijas ātrums ir ļoti mazs. Piemērs reakcijai ar lielu aktivācijas enerģiju ir amonjaka sintēze:



Parastās temperatūrās šī reakcija notiek tik lēni, ka tās norisi praktiski nav iespējams konstatēt.



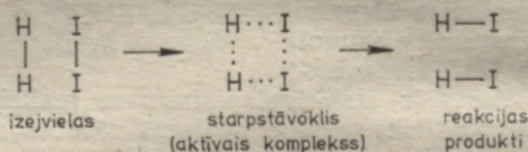
64. att. Gāzes molekulu sadalījums pēc to kinētiskās enerģijas divās temperatūrās T_1 un T_2 ($T_2 > T_1$).

E_a — aktivācijas enerģija. Iesvītotie laukumi ekvivalenti aktīvo molekulu daļai temperatūrās T_1 un T_2 .

Visbeidzot, ja reakcijas aktivācijas enerģija ir vidēji liela (40...120 kJ/mol), tad tāda reakcija noris ar vidēju, praktiski izmērāmu ātrumu. Par šādas reakcijas piemēru var noderēt iepriekš minētā nātrija tiosulfāta sadalīšanās reakcija, tam reaģējot ar sērskābi (sk. 164. lpp.).

Reakcijas, kuru norisei nepieciešama ievērojama aktivācijas enerģija, sākas ar saišu saraušanu vai pavājināšanos starp atomiem izejvielu molekulās. Vielas pāriet nestabilā starpstāvoklī, kam raksturīga liela enerģijas rezerve. Šo stāvokli sauc par aktīvo kompleksu, un tieši šā stāvokļa sasniegšanai nepieciešama aktivācijas enerģija. Nestabilais aktīvais komplekss eksistē ļoti īsu laiku. Tas sadalās, veidojoties reakcijas produktiem un izdaloties enerģijai.

Vienkāršākā gadījumā aktīvais komplekss ir atomu konfigurācija, kurā vājinātas iepriekšējās saites un veidojas jaunas saites. Kā piemērs var noderēt jodūdeņraža sintēzes reakcijas shēma:



Aktīvais komplekss ir starpstāvoklis kā tiešās reakcijas, tā arī pretreakcijas norises gaitā. Enerģijas ziņā tas atšķiras no izejvielām par lielumu, kas vienāds ar tiešās reakcijas aktivācijas enerģiju, bet no reakcijas produktiem — par lielumu, kas vienāds ar pretreakcijas aktivācijas enerģiju. Šīs attiecības shematiski parādītas 65. attēlā, no kura redzams, ka tiešās reakcijas un pretreakcijas aktivācijas enerģiju starpība ir vienāda ar reakcijas siltumefektu.



65. att. Reakcijas enerģētiskā shēma:

$E_{a\ t.r}$ — tiešās reakcijas aktivācijas enerģija; $E_{a\ p.r}$ — pretreakcijas aktivācijas enerģija.

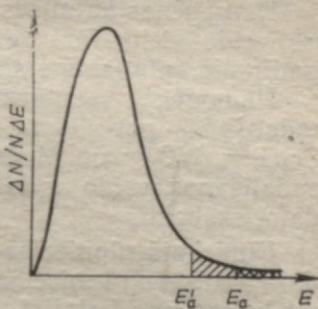
60. Katalīze. Vielas, kuras reakcijas gaitā netiek izlietotas, bet tomēr ietekmē reakcijas ātrumu, sauc par katalizatoriem. Reakcijas ātruma maiņu šādu vielu ietekmē sauc par katalīzi, bet reakcijas, kas noris katalizatoru ietekmē — par katalītiskajām reakcijām.

Vairumā gadījumu katalizatora darbība izskaidrojama ar reakcijas aktivācijas enerģijas samazināšanu. Katalizatora klātienē reakcijā veidojas citi enerģētiski izdevīgāki starpprodukti,



66. att. Katalītiskās reakcijas enerģētiskā shēma:

$E_{a t, r}$ — tiešās reakcijas aktivācijas enerģija bez katalizatora; $E'_{a t, r}$ — tiešās reakcijas aktivācijas enerģija katalizatora klātienē; $E_{a p, r}$ — pretreakcijas aktivācijas enerģija bez katalizatora; $E'_{a p, r}$ — pretreakcijas aktivācijas enerģija katalizatora klātienē.



67. att. Katalizatora ietekme uz aktīvo molekulu skaitu:

E_a — aktivācijas enerģija bez katalizatora; E'_a — aktivācijas enerģija katalizatora klātienē. Iesvītotais laukums pa labi no E_a vienāds aktīvo molekulu daļai bez katalizatora, laukums pa labi no E'_a — aktīvo molekulu daļai katalizatora klātienē.

nekā reakcijai norisot bez katalizatora. Citiem vārdiem, katalizatora klātienē veidojas citi aktīvie kompleksi, kuru veidošanai nepieciešams mazāk enerģijas, nekā to aktīvo kompleksu veidošanai, kas rodas bez katalizatora līdzdalības. Tādā veidā reakcijas aktivācijas enerģija samazinās; dažas molekulas, kuru enerģija līdz šim bija aktīvām sadursmēm nepietiekama, tagad izrādās aktīvas.

Attiecība starp reakciju aktivācijas enerģijām katalizatora klātienē un bez katalizatora redzama 66. attēlā. No šīs shēmas redzams, ka katalizators pazemina kā tiešās reakcijas, tā pretreakcijas aktivācijas enerģiju par vienu un to pašu lielumu. No tā arī izriet, ka katalizators vienādā mērā paātrina kā tiešo reakciju, tā pretreakciju.

Attiecība starp aktīvo molekulu skaitu katalizatora klātienē un bez katalizatora parādīta 67. attēlā.

Daudzu reakciju starpsavienojumi ir izpētīti, un tie visos gadījumos ir nestabili, visai aktīvi produkti.

Kīmiskajā rūpniecībā katalizatorus izmanto ļoti plaši. Katalizatori var paātrināt reakcijas miljonus un vairāk reižu. Dažos gadījumos katalizatori var ierosināt tādas reakcijas, kas dotajos apstākļos bez katalizatoru līdzdalības praktiski nenoris.

Izšķir homogēno un heterogēno katalīzi.

Homogēnās katalīzes gadījumā katalizators un reaģējošās vielas veido vienu fāzi (gāzi vai šķīdumu). Heterogēnās katalīzes gadījumā katalizators sistēmā veido atsevišķu fāzi.

Homogēnās katalīzes piemērs ir ūdeņraža peroksīda katalītiska sadalīšanās par ūdeni un skābekli, kura noris ūdens šķīdumā. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} un MoO_4^{2-} joni, kas katalizē ūdeņraža peroksīda sadalīšanos, veido ar to starpsavienojumus, kas tālāk sadalās, izdalot skābekli.

Ķīmiskajā rūpniecībā plaši izmanto heterogēno katalīzi. Lielākā daļa ķīmiskās rūpniecības produkcijas šobrīd tiek iegūta, izmantojot heterogēno katalīzi. Heterogēnās katalīzes reakcijas norisinās uz katalizatora virsmas. No tā izriet, ka katalizatora aktivitāte ir atkarīga no tā virsmas lieluma un īpašībām. Lai katalizatora virsma būtu pēc iespējas lielāka («attīstītāka»), tā struktūrai jābūt porainai vai arī katalizatoram jābūt stipri sasmalcinātam — sīkdispersam. Lietojot katalizatorus praksē, tos parasti uznes uz ne-sēja, kam ir poraina struktūra (pumeks, azbests u. c.).

Tāpat kā homogēnās katalīzes gadījumā, arī heterogēnās katalīzes reakcijās veidojas aktīvie starpsavienojumi. Tikai heterogēnās katalīzes gadījumā tie ir virsmas savienojumi, kurus veido katalizators ar reaģējošām vielām. Reakcijai norisot vairākās stadijās, kurās piedalās šie starpprodukti, rodas reakcijas galaprodukti, bet katalizators reakcijas rezultātā netiek izlietots.

Heterogēnu katalītisku reakciju piemēri ir sēra(IV) oksīda oksidēšana par sēra(VI) oksīdu sērskābes iegūšanas procesā pēc kontaktmetodes, amonjaka sintēze un amonjaka oksidēšana slāpekļskābes iegūšanas procesā.

Ļoti liela nozīme katalīzei ir bioloģiskajās sistēmās. Vairums ķīmisko reakciju, kas norisinās gremošanas sistēmā, asinīs un dzīvnieku vai cilvēku šūnās, ir katalītiskas reakcijas. Katalizatori, kurus šajā gadījumā sauc par fermentiem, ir vienkāršas vai saliktās olbaltumvielas. Tā, piemēram, siekalas satur fermentu ptialīnu, kas katalizē cietes pārvēršanos par cukuru. Kuņģī esošais ferments pepsīns katalizē olbaltumvielu sašķelšanu. Cilvēka organismā ir aptuveni 30 000 dažādu fermentu, un katrs no tiem ir efektīvs katalizators atbilstošai reakcijai.

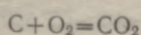
61. Reakcijas ātrums heterogēnās sistēmās. Heterogēnām reakcijām ir liela nozīme tehnikā. Pilnīgi pietiekami atgādināt, ka pie šīm reakcijām pieskaitāma, piemēram, cietā kurināmā degšana un metālu vai to sakausējumu korozija.

Pētot heterogēnas reakcijas, viegli pamanāms, ka tās cieši saistītas ar vielu pārnesei procesiem. Patiesi, lai varētu norisēt, piemēram, ogļu degšanas reakcija, no degošo ogļu virsmas visu laiku jāaizvada projām reakcijā izveidojies oglekļa(IV) oksīds un jāpievada skābeklis. Abi procesi (CO_2 aizvadīšana un O_2 pievadīšana) notiek konvekcijas (šķidrums vai gāzes masu pārvietošanas) un difūzijas veidā.

Tādējādi heterogēnas reakcijas norisi vār iedalīt vismaz trijās stadijās:

- 1) reaģējošās vielas pievadīšana katalizatora virsmai;
- 2) ķīmiskā reakcija uz katalizatora virsmas;
- 3) reakcijas produktu aizvadišana no katalizatora virsmas.

Kad reakcijas režīms nostabilizējies, visas trīs stadijas noris ar vienādu ātrumu. Bieži vien šādos gadījumos reakcijas aktivācijas enerģija ir neliela, tāpēc otrā stadija (ķīmiskā reakcija) var norisēt ļoti ātri, ja vien pietiekami ātri reakcijas virsmai pievada izejvielu un aizvada reakcijas produktu. Tātad šādu reakciju ātrumu nosaka vielas pārneses ātrums. Varētu sagaidīt, ka reakciju ātrums pieaugs, palielinoties konvekcijai. Eksperimentu rezultāti apstiprina šo pieņēmumu. Tā ogleis degšanas reakcijas



ķīmiskā stadija, kurai nepieciešama visai neliela aktivācijas enerģija, noris jo ātrāk, jo intensīvāk degošajām oglēm pievada skābekli (vai gaisu).

Tomēr ne visos heterogēno reakciju gadījumos reakcijas ātrumu nosaka vielas pārneses ātrums. Reakcijām, kuru aktivācijas enerģija ir liela, noteicošā ir otrā stadija, t. i., ķīmiskā reakcija. Šādu reakciju ātrums, pastiprinoties maisīšanai, nepieaug. Piemēram, dzelzs oksidēšanās ar mitra gaisa skābekli nenoris ātrāk, ja palielina gaisa padevi uz metāla virsmas, jo šajā gadījumā procesa ķīmiskās stadijas aktivācijas enerģija ir liela.

Stadiju, kas nosaka reakcijas norises ātrumu, sauc par limitējošo stadiju. Pirmajā piemērā limitējošā stadija ir vielas pārnese, bet otrajā piemērā — pati ķīmiskā reakcija.

62. Ķēdes reakcijas. Līdz šim mēs aplūkojām ķīmiskās reakcijas, kas noris samērā vienkārši. Šādās reakcijās katrs savstarpējās iedarbības elementārakts, katra sadursme starp reaģējošo vielu aktīvajām molekulām noris neatkarīgi no iepriekšējo reakciju elementāraktu rezultātiem. Reakcijas produkta makroskopisku daudzumu veidošanās ir daudzo šo savstarpēji neatkarīgo elementāraktu rezultāts.

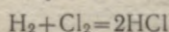
Tomēr eksistē plaša daudz komplicētāku reakciju grupa. Šajās reakcijās katra elementārakta norises iespējamība ir saistīta ar iepriekšējā reakcijas elementārakta sekmīgu norisi, un savukārt nosaka nākamā elementārakta iespējamību. Šajā gadījumā reakcijas produkta makroskopiska daudzuma veidošanās ir veselas savstarpējās iedarbības elementāraktu ķēdes rezultāts. Tādas reakcijas sauc par ķēdes reakcijām.

Ķēdes reakcijas noris ar aktīvo centru — atomu, jonu vai radikāļu (molekulu šķembu) veidošanos, kuriem ir nesa-pāroti elektroni un tāpēc ļoti augsta reaģētspēja. Aktīvie centri

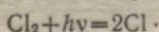
var būt, piemēram, atomi $H\cdot$, $\cdot\ddot{Cl}\cdot$, $\cdot\ddot{O}\cdot$ vai atomu grupas*
 $\cdot\ddot{O}\cdot H$, $H:\underset{H}{\overset{\cdot}{C}}\cdot H$.

Aktīvajiem centriem reaģējot ar izejvielu molekulām, veidojas reakcijas produkta molekulas un jaunas aktīvās daļiņas — jauni aktīvie centri, kas spēj piedalīties jaunos savstarpējās iedarbības elementārtaktos. Aktīvie centri tādā ir vielu secīgas pārvērtību ķēdes ierosinātāji.

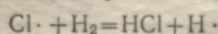
Vienkāršs ķēdes reakcijas piemērs ir hlorūdeņraža sintēzes reakcija



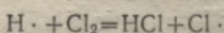
.. So reakciju izraisa gaismas iedarbība. Hlora molekula, absorbējot starojuma enerģijas kvantu $h\nu$, tiek ierosināta — tajā sākas enerģiskas atomu svārstības. Ja svārstību enerģija pārsniedz saites enerģiju starp atomiem, molekula sairst. So fotoķīmiskās disociācijas procesu var attēlot ar vienādojumu



Izveidojušies hlora atomi viegli reaģē ar ūdeņraža molekulām:



Ūdeņraža atoms savukārt viegli reaģē ar hlora molekulu:



Šāda procesu secība var turpināties, un aplūkotajā gadījumā posmu skaits var sasniegt pat 100 000. Citiem vārdiem, viens absorbēts gaismas kvants var izraisīt līdz 100 000 HCl molekulu veidošanos. Reakciju ķēde apraujas, brīvajam atomam saduroties ar reakcijas trauka sienīņu. Tāpat reakcija var aprauties, vienlaikus saduroties divām aktīvajām daļiņām ar vienu neaktīvo daļiņu; tā rezultātā aktīvās daļiņas savienojas molekulā, bet izdalīto enerģiju aiznes neaktīvā daļiņa. Šajā gadījumā novēro reakciju ķēdes apraušanos.

Tādad nesazarotas ķēdes reakcijas mehānisms ir tāds: katrā reakcijas elementārtaktā viens aktīvais centrs vienlaikus veido reakcijas produkta molekulu un vienu jaunu aktīvo centru.

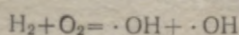
XX gadsimta divdesmitajos gados N. Semjonovs** ar līdzstrādniekiem, pētot dažādu procesu kinētiku, atklāja parādības, kas

* Parasti aktīvo daļiņu apzīmējumos ar punktiem apzīmē tikai nesapārotos elektronus, piemēram: $H\cdot$, $Cl\cdot$, $\ddot{O}\cdot$, $\cdot OH$, $\cdot CH_3$.

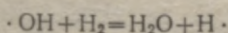
** Nikolajs Semjonovs (dz. 1896. g.) — padomju akadēmiķis, Ļeņina prēmijas, PSRS Valsts prēmijas un Nobela prēmijas laureāts, Sociālistiskā Darba Varonis. Viņš izstrādājis un eksperimentāli pamatojis ķēdes reakciju teoriju, kā arī uz šīs teorijas pamata radījis uzliesmošanas un eksploziju teoriju, kurai liela praktiska nozīme.

nebija izskaidrojamas, balstoties uz tajā laikā pastāvošajiem priekšstatiem par ķīmisko reakciju mehānismu. Šo parādību izskaidrošanai N. Semjonovs izvirzīja sazaroto ķēdes reakciju teoriju, kuras pamatā bija pieņēmums, ka reakcijas gaitā brīvā radikāļa un izejvielas molekulas savstarpējas iedarbības rezultātā rodas nevis viens, bet divi vai vairāki jauni aktīvie centri. Viens no tiem turpina sākotnējo reakciju ķēdi, bet pārējie aizsāk jaunas reakciju ķēdes. Tā rezultātā ķēde sazarojas, un reakcijas ātrums pieaug ģeometriskā progresijā.

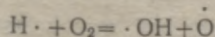
Pie sazarotām ķēdes reakcijām pieskaitāma, piemēram, ūdens veidošanās reakcija, tam rodoties no vienkāršām vielām. Eksperimentāli pierādīts un ar aprēķiniem apstiprināts šāds reakcijas mehānisms. Odeņraža un skābekļa maisījumā, to sildot vai pakļaujot elektriskajai izlādei, notiek gāzu molekulu savstarpēja iedarbība, kuras rezultātā veidojas divi hidroksilradikāļi:



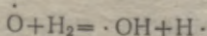
Hidroksilradikāļi viegli reaģē ar ūdeņraža molekulām



veidojot ūdens molekulu un brīvu ūdeņraža atomu. Tas savukārt reaģē ar skābekļa molekulu O_2 , veidojot jau divas jaunas aktīvās daļiņas:



Skābekļa atoms, reaģējot ar H_2 molekulu, arī var veidot divus jaunus aktīvos centrus:



Tā ģeometriskā progresijā palielinās aktīvo daļiņu skaits un līdz ar to strauji pieaug reakcijas ātrums, ja vien reakcijas ķēdes apraušanās nekavē šo procesu.

Pēc ķēdes mehānisma norisinās tādas svarīgas ķīmiskās reakcijas kā degšanas, eksplozijas, ogļūdeņražu oksidēšanas (spirtu, aldehīdu, ketonu un organisko skābju iegūšana) un polimerizācijas reakcijas. Tāpēc ķēdes reakciju teorija ir zinātniskais pamatjums daudzām svarīgām tehnikas un ķīmijas tehnoloģijas nozarēm.

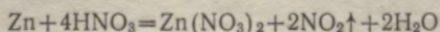
Pie ķēdes procesiem pieskaitāmas arī ķēdes kodolreakcijas, kas norisinās, piemēram, atomreaktoros vai eksplodējot atombumbai. Šajā gadījumā aktīvā daļiņa ir neitrons, kas, iekļūstot atoma kodolā, var izraisīt tā sabrukšanu, kuras rezultātā izdalās liels enerģijas daudzums un veidojas jauni brīvie neitroni, kuri turpina kodolpārvērtību ķēdi.

63. Neapgriezeniskās un apgriezeniskās reakcijas. Ķīmiskais līdzsvars. Visas ķīmiskās reakcijas var iedalīt divās grupās: neapgriezeniskās un apgriezeniskās reakcijās. Neapgriezeniskās reakcijas noris līdz galam, līdz pilnīgai vienas

reagējošās vielas izlietošanai. Apgrīzenisko reakciju gadījumā neviena no reagējošām vielām netiek pilnīgi izlietota, un reakcija nenoris līdz galam. So atšķirību izraisa tas, ka neapgrīzeniskā reakcija var norisēt tikai vienā virzienā, turpretī apgrīzeniskā reakcija var norisēt kā tiešā, tā arī pretējā virzienā.

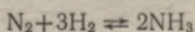
Aplūkosim divus piemērus.

1. piemērs. Cinks ar koncentrētu slāpekļskābi reaģē saskaņā ar vienādojumu



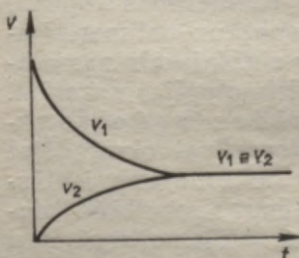
Ja slāpekļskābes daudzums ir pietiekams, reakcija beidzas tikai tad, kad viss cinks ir izšķīdis. Taču, ja mēs mēģinātu realizēt šo reakciju pretējā virzienā, t. i., cinka nitrāta šķīdumā ievadītu slāpekļa (IV) oksīdu, metāliskais cinks un slāpekļskābe tomēr nerastos, jo šī reakcija pretējā virzienā norisēt nevar. Tātad cinka un slāpekļskābes savstarpējā iedarbība ir neapgrīzeniska reakcija.

2. piemērs. Amonjaka sintēze noris saskaņā ar vienādojumu



Ja vienu molu slāpekļa sajauc ar trim moliem ūdeņraža un sistēmā rada apstākļus, kas labvēlīgi ietekmē reakcijas norisi, tad, izdarot pēc zināma laika gāzu maisījuma analīzi, var konstatēt, ka sistēmā atrodas ne tikai reakcijas produkts (amonjaks), bet arī izejvielas (slāpekļis un ūdeņradis). Ja tajos pašos apstākļos par izejvielu ņem nevis ūdeņraža un slāpekļa maisījumu, bet amonjaku, tad var konstatēt, ka daļa amonjaka sadalījusies par ūdeņradi un slāpekli, pie tam visu triju vielu attiecība galarezultātā būs tieši tāda pati, kā gadījumā, kad mēs par izejvielām izmantojām ūdeņradi un slāpekli. Tāpēc amonjaka sintēze ir apgrīzeniska reakcija.

Apgrīzenisko reakciju vienādojumos vienādības zīmes vietā var likt pretējos virzienos vērstas bultiņas, jo tās simbolizē reakcijas norisi kā tiešā, tā pretējā virzienā.



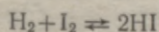
68. att. Tiešās reakcijas ātruma v_1 un pretreakcijas ātruma v_2 izmaiņas atkarībā no laika t .

68. attēlā parādīta tiešās reakcijas un pretreakcijas ātruma maiņa atkarībā no laika. Sākumā, izejvielas sajaucot, tiešās reakcijas ātrums ir ļoti liels, bet pretreakcijas ātrums vienāds ar nulli. Reakcijas gaitā izejvielas tiek izlietotas, un to koncentrācijas samazinās. Līdz ar to samazinās arī tiešās reakcijas ātrums. Vienlaikus rodas reakcijas produkti, kuru koncentrācija nemitīgi pieaug. Tā rezultātā sākas pretreakcija, kuras ātrums pakāpeniski palielinās. Kad tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumi kļūst vienādi, iestājas ķīmiskā

ka is līdzsvars. Mūsu aplūkotajā otrajā piemērā līdzsvars iestājas starp slāpekli, ūdeņradi un amonjaku.

Ķīmisko līdzsvaru sauc par dinamisko līdzsvaru, tā pavismitrojot, ka līdzsvara stāvoklī noris kā tiešā reakcija, tā arī pretreakcija, bet to ātrumi ir vienādi un tāpēc sistēmā nekādas izmaiņas nav novērojamas.

Par ķīmiskā līdzsvara kvantitatīvu raksturojumu noder lielums, ko sauc par ķīmiskā līdzsvara konstanti. Aplūkosim to, izmantojot par piemēru jodūdeņraža sintēzi:



Saskaņā ar darbīgo masu likumu tiešās reakcijas ātrumu v_1 un pretreakcijas ātrumu v_2 izsaka vienādojumi*

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2$$

Līdzsvara gadījumā tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumi ir vienādi, tāpēc

$$k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2$$

vai

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$$

Tiešās reakcijas un pretreakcijas konstanšu attiecība ir konstants lielums, kuru sauc par dotās reakcijas līdzsvara konstanti K :

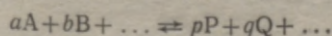
$$\frac{k_1}{k_2} = K$$

No šejienes

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = K$$

Sā vienādojuma kreisajā pusē atrodas reaģējošo vielu koncentrācijas līdzsvara iestāšanās brīdī — līdzsvara koncentrācijas, bet vienādojuma labā pusē ir konstants lielums (nemainīgā temperatūrā).

Var pierādīt, ka apgriezeniskas reakcijas vispārīgā gadījumā



* Sistēmu aplūko paaugstinātā temperatūrā, kad jods atrodas tvaika stāvoklī.

līdzsvara konstanti izsaka vienādojums

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Lielie burti izteiksmē apzīmē vielu formulas, bet mazie — koeficientus reakcijas vienādojumā.

Tātad nemainīgā temperatūrā apgriezeniskas reakcijas līdzsvara konstante ir konstants lielums, kas rāda, kāda attiecība līdzsvara stāvoklī izveidojas starp reakcijas produktu koncentrācijām (daļas skaitītājs) un reakcijas izejvielu koncentrācijām (daļas saucējs).

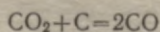
No līdzsvara konstantes vienādojuma redzams, ka līdzsvara apstākļos visu reaģējošo vielu koncentrācijas ir savstarpēji saistītas. Mainoties vienas vielas koncentrācijai, tūlīt mainās arī visu pārējo vielu koncentrācijas. Rezultātā izveidojas jaunas koncentrācijas, bet to attiecība joprojām atbilst līdzsvara konstantei.

Līdzsvara konstantes skaitliskā vērtība pirmajā tuvinājumā raksturo dotās reakcijas iznākumu*. Piemēram, ja $K \gg 1$, reakcijas iznākums ir liels, jo

$$[P]^p [Q]^q \dots \gg [A]^a [B]^b \dots$$

t. i., līdzsvara stāvoklī reakcijas produktu koncentrācijas ir daudz lielākas par izejvielu koncentrācijām, bet tas nozīmē, ka reakcijas iznākums ir liels. Ja $K \ll 1$, tad līdzīga iemesla dēļ reakcijas iznākums ir mazs.

Heterogēnu reakciju līdzsvara konstantes izteiksmē, tāpat kā darbīgo masu likuma izteiksmē (sk. 58. §), ietilpst tikai to vielu koncentrācijas, kuras atrodas gāzveida vai šķidrā fāzē. Piemēram, reakcijas



līdzsvara konstante ir

$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Līdzsvara konstantes lielumu nosaka reaģējošo vielu daba un temperatūra. Katalizatoru klātie neietekmē. Kā jau iepriekš norādīts, līdzsvara konstante ir vienāda ar tiešās reakcijas un pretreakcijas ātruma konstanšu attiecību. Tā kā katalizators par vienu un to pašu lielumu maina kā tiešās reakcijas, tā pretreakcijas aktivācijas enerģiju (sk. 60. §), tas neietekmē šo reakciju ātruma konstanšu attiecību. Tāpēc arī katalizators neietekmē līdzsvara konstantes lielumu un tātad nevar ne palielināt, ne sama-

* Reakcijas iznākums ir reakcijā iegūtās vielas daudzuma attiecība pret tādu tās daudzumu, kas tiktu iegūts, ja reakcija norisētu līdz galam.

zināt reakcijas iznākumu. Tas var vienīgi paātrināt vai aizkavēt līdzsvara iestāšanos.

64. Ķīmiskā līdzsvara nobīde. Le Šateljē princips. Ja sistēma atrodas līdzsvara stāvoklī, tā saglabā šo stāvokli tik ilgi, kamēr saglabājas konstanti ārējie apstākļi. Ja ārējie apstākļi mainās, sistēma vairs neatrodas līdzsvarā, jo tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumi mainās dažādi, tāpēc noris kāda no reakcijām. Nozīmīgākie līdzsvara izjaukšanas gadījumi ir kādas reaģējošas vielas koncentrācijas maiņa, spiediena vai temperatūras maiņa.

Aplūkosim atsevišķi katru šo gadījumu.

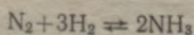
Līdzsvara izjaukšana, mainoties kādai reaģējošo vielu koncentrācijai. Pieņemsim, ka noteiktā temperatūrā un noteiktā spiedienā līdzsvarā atrodas ūdeņradis un joda un jodūdeņraža tvaiki. Ievadām sistēmā papildus kaut kādu daudzumu ūdeņraža. Saskaņā ar darbīgo masu likumu ūdeņraža koncentrācijas palielināšanās izraisa tiešās reakcijas — HI sintēzes ātruma pieaugumu, bet pretreakcijas ātrums nemainās. Tiešā virzienā reakcija tagad noris ātrāk nekā pretējā virzienā. Tā rezultātā samazinās ūdeņraža un joda tvaiku koncentrācija un palēninās tiešā reakcija, bet HI koncentrācija palielinās un izraisa pretreakcijas paātrināšanos. Pēc kāda laika tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumi izlīdzinās, jo iestājas jauns līdzsvars. Jaunā līdzsvara apstākļos HI koncentrācija ir lielāka nekā tā bija pirms H_2 pievienošanas, bet I_2 koncentrācija ir mazāka.

Koncentrāciju maiņas procesu, ko izraisa līdzsvara izjaukšana, sauc par līdzsvara novirzi jeb nobīdi. Ja šajā procesā palielinās to vielu koncentrācijas, kuras atrodas vienādojuma labajā pusē (protams, vienlaikus samazinās vielu koncentrācijas vienādojuma kreisajā pusē), tad saka, ka līdzsvars novirzīts pa labi, t. i., tiešās reakcijas norises virzienā. Ja koncentrācijas mainījās pretējā virzienā, runā par reakcijas līdzsvara nobīdi pa kreisi, t. i., pretreakcijas norises virzienā. Aplūkotajā piemērā līdzsvars novirzīts pa labi, pie tam viela (H_2), kuras koncentrācijas palielināšana izraisījusi līdzsvara izjaukšanu, ir izreaģējusi, t. i., tās koncentrācija samazinājusies.

Tātad, palielinot kādas vielas koncentrāciju, kura piedalās sistēmas līdzsvara noteikšanā, līdzsvars novirzās šīs vielas izreaģēšanas virzienā; samazinot kādas vielas koncentrāciju, līdzsvars novirzās šīs vielas rašanās virzienā.

Līdzsvara izjaukšana, mainoties spiedienam (palielinot vai samazinot sistēmas tilpumu). Ja savā starpā reaģē gāzveida vielas, līdzsvaru var izjaukt, izmainot sistēmas tilpumu.

Aplūkosim spiediena ietekmi uz amonjaka sintēzes reakciju



Pieņemsim, ka slāpekļa, ūdeņraža un amonjaka maisījums atrodas līdzsvarā kādā noteiktā temperatūrā. Nemainot temperatūru,

samazinām sistēmas tilpumu divas reizes. Pirmajā brīdī visu gāzu parciālie spiedienu un koncentrācijas palielinās divas reizes, bet tā rezultātā mainās tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumu attiecība — tiek izjaukts līdzsvars.

Līdz spiediena palielināšanas brīdim gāzu līdzsvara koncentrācijām ir šādas vērtības: $[H_2]_{\text{līdzsv}}$, $[N_2]_{\text{līdzsv}}$ un $[NH_3]_{\text{līdzsv}}$, bet tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumus raksturo vienādojumi:

$$v_1 = k_1 [N_2]_{\text{līdzsv}} [H_2]_{\text{līdzsv}}^3$$

$$v_2 = k_2 [NH_3]_{\text{līdzsv}}^2$$

Pirmajā brīdī, tūlīt pēc gāzu saspiešanas, gāzu koncentrācijas attiecīgi ir šādas: $2[H_2]_{\text{līdzsv}}$, $2[N_2]_{\text{līdzsv}}$ un $2[NH_3]_{\text{līdzsv}}$. Tiešās reakcijas un pretreakcijas ātrumus nosaka vienādojumi:

$$v'_1 = k_1 2 [N_2]_{\text{līdzsv}} (2 [H_2]_{\text{līdzsv}})^3 = 16 k_1 [N_2]_{\text{līdzsv}} [H_2]_{\text{līdzsv}}^3 = 16 v_1$$

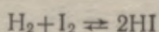
$$v'_2 = k_2 (2 [NH_3]_{\text{līdzsv}})^2 = 4 k_2 [NH_3]_{\text{līdzsv}}^2 = 4 v_2$$

Tātad spiediena palielināšanās rezultātā tiešās reakcijas ātrums palielinās 16 reizes, bet pretreakcijas ātrums tikai 4 reizes. Līdzsvars sistēmā ir izjaukts — sistēmā dominē tiešā reakcija. Pēc tam, kad reakciju ātrumi izlīdzinās, no jauna iestājas līdzsvars, bet amonjaka daudzums maisījumā ir pieaudzis, t. i., līdzsvars ir nobīdīts pa labi.

Nav grūti pamanīt, ka tiešās reakcijas un pretreakcijas nevienādās ātrumu izmaiņas saistītas ar to, ka aplūkojamās reakcijas vienādojuma kreisajā un labajā pusē ir atšķirīgs gāzu molekulu skaits — viena molekula slāpekļa un trīs molekulas ūdeņraža (kopā četras gāzu molekulas) pārvēršas divās molekulās amonjaka. Gāzes spiediens ir rezultāts tās molekulu triecieniem pret trauka sienu, kurā gāze atrodas. Nemainoties citiem apstākļiem, gāzes spiediens ir jo lielāks, jo vairāk gāzes molekulu ieslēgts dotajā gāzes tilpumā. Tāpēc reakcija, kas noris ar gāzes molekulu skaita palielināšanos, izraisa spiediena palielināšanos, bet reakcija, kas noris ar gāzes molekulu skaita samazināšanos, izraisa spiediena pazemināšanos. To ievērojot, spiediena ietekmi uz ķīmisko līdzsvaru var definēt tā.

Ja palielina spiedienu, sistēmu saspiežot, sistēmas līdzsvars novirzās gāzu molekulu skaita samazināšanās virzienā, t. i., spiediena samazināšanās virzienā. Sistēmas spiedienu samazinot, līdzsvars novirzās gāzu molekulu skaita palielināšanās virzienā, t. i., spiediena pieauguma virzienā.

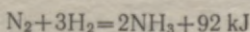
Ja reakcijā gāzu molekulu skaits nemainās, tad, sistēmu sa-
spiežot vai tās tilpumu palielinot, līdzsvars netiek izjaukts. Pie-
mēram, sistēmā



tilpuma maiņa neizjauc līdzsvaru, un HI iznākums nav atkarīgs
no spiediena.

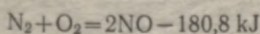
Līdzsvara izjaukšana, mainoties temperatūrai.
Lielum lielajam vairākumam ķīmisko reakciju līdzsvars novirzās,
mainoties temperatūrai. Noteicošais faktors, kas nosaka līdzsvara
nobīdes virzienu, ir reakcijas siltumefekta zīme. Var parādīt, ka,
*temperatūrai paaugstinoties, līdzsvars novirzās endotermiskās
reakcijas virzienā, bet, temperatūrai pazeminoties — eksotermis-
kās reakcijas virzienā.*

Amonjaka sintēze ir eksotermiska reakcija



Tāpēc temperatūras paaugstināšana sistēmā $\text{H}_2\text{—N}_2\text{—NH}_3$ sis-
tēmas līdzsvaru nobīda pa kreisi — amonjaka sadalīšanās vir-
zienā, jo šis process noris ar siltuma uzņemšanu.

Slāpekļa(II) oksīda sintēze turpreti ir endotermisks process:



Tāpēc, temperatūru paaugstinot, līdzsvars sistēmā $\text{N}_2\text{—O}_2\text{—NO}$
nobīdās pa labi — NO rašanās virzienā.

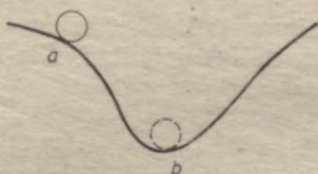
Ķīmiskā līdzsvara nobīdes likumsakarības, kas izpaužas aplū-
kotajos piemēros, uzskatāmas par vispārīgā principa atsevišķiem
gadījumiem. Šis princips nosaka dažādu faktoru ietekmi uz sistē-
mas līdzsvaru. Piemērojot šo principu, kas pazīstams ar nosau-
kumu Le Šateljē princips, ķīmiskajam līdzsvaram, tā bū-
tību var definēt šādi.

*Ja kaut kādā veidā iedarbojas uz līdzsvarā esošu sistēmu, tad
sistēmā norīsošo procesu rezultātā līdzsvars pārvietojas tādā vir-
zienā, ka šī iedarbība samazinās.*

Patiesi, ievadot sistēmā kādu no vielām, kas piedalās reakcijā,
līdzsvars novirzās tās reakcijas virzienā, kurā šī viela tiek izlie-
tota. Spiediena paaugstināšana novirza līdzsvaru tā, lai spiediens
sistēmā samazinātos, bet temperatūras paaugstināšana pārvieto
līdzsvaru endotermiskās reakcijas virzienā (reakcijas rezultātā
temperatūra sistēmā pazeminās).

Le Šateljē princips piemērojams ne tikai ķīmiskiem, bet arī
dažādiem fizikāli ķīmiskiem līdzsvara stāvokļiem. Tā, mainoties
ārējiem apstākļiem, atbilstoši Le Šateljē principam pārvietojas
līdzsvars tādos procesos kā viršana, kristalizācija un šķīšana.

65. Faktori, kas nosaka ķīmisko reakciju norises virzienu.
Iepriekšējos paragrāfos mēs aplūkojām dažus piemērus, kas parā-
dīja, ka noteiktos apstākļos ikviena ķīmiskā reakcija patvaļīgi



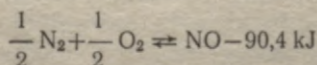
69. att. Lodīte patvaļīgi noripo no stāvokļa *a* stāvokli *b*.

Rodas jautājums — kur slēpjas ķīmisko procesu norises noteiktā virziena cēlonis, kādi faktori nosaka kādu noteiktu ķīmiskā līdzsvara stāvokli?

Ir zināms, ka mehāniskās sistēmās stabils līdzsvars atbilst sistēmas minimālai potenciālajai enerģijai. Tā lodīte patvaļīgi noripo no slīpās plaknes (69. att., stāvoklis *a*), pie tam tās potenciālā enerģija vispirms pārvēršas lodītes kā vienas veselas sistēmas kustības kinētiskajā enerģijā, bet pēc tam molekulu siltumkustības enerģijā. Stāvokli *b* lodīte atrodas līdzsvarā.

Būtu dabiski uzskatīt, ka arī ķīmiskajiem procesiem patvaļīgi vajadzētu norisēt virzienā, kas saistīts ar sistēmas iekšējās enerģijas samazināšanos, t. i., reakcijas siltumefektam vajadzētu būt pozitīvam lielumam. Prakse rāda, ka parastajos apstākļos patiesām patvaļīgi noris gālenokārt eksotermiskās reakcijas.

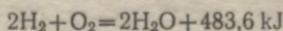
Tomēr tūlīt jāaizrāda, ka mēģinājums izskaidrot ķīmisko procesu virzienu vienīgi ar tieksmi pēc minimālas iekšējās enerģijas ātri vien nonāk pretrunā ar faktiem. Tā, piemēram, jau parastajā temperatūrā patvaļīgi norisinās endotermiskie daudzu sāļu šķīšanas procesi, kā arī dažas endotermiskās ķīmiskās reakcijas. Temperatūru paaugstinot, aizvien pieaug to reakciju skaits, kuras sākas un patvaļīgi noris endotermiskā procesa virzienā. Par šādas reakcijas piemēru var noderēt jau iepriekš aplūkotā ūdens sadalīšanās vai augstā temperatūrā norisošā slāpekļa(II) oksīda sintēze:



Vēl vairāk, minimālās iekšējās enerģijas tieksmes princips nosaka, ka visām eksotermiskajām reakcijām jānoris līdz galam, t. i., nav iespējamas apgriezeniskas reakcijas; taču šādas reakcijas reāli eksistē.

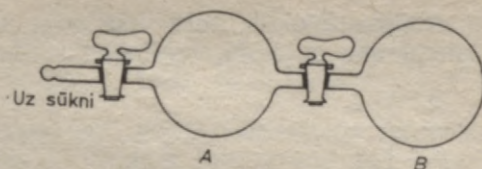
* Parastajos apstākļos, nelietojot katalizatorus, šīs reakcijas ātrums ir ārkārtīgi niecīgs. Tomēr katalizatoru (piemēram, platinēts azbests) klātienē ūdens veidošanās reakcijas ātrums ir liels.

norisinās kādā noteiktā virzienā. Tā ūdens tvaika veidošanās izotermiskā reakcija zemā temperatūrā praktiski pilnīgi noris tiešā virzienā.*



Tomēr augstā temperatūrā šī reakcija maina savu virzienu, un sākas ūdens tvaika sadalīšanās par ūdeņradi un skābekli. Visos gadījumos reakcijas rezultātā var sasniegt stabilu ķīmisko līdzsvaru, bet pats līdzsvara stāvoklis atšķirīgos apstākļos ir dažāds.

Tagad atcerēsimies, ka arī starp mehāniskajām sistēmām ir tādas sistēmas, kuru izturēšanos nevar aprakstīt, vadoties vienīgi no procesa tieksmes norisēt sistēmas potenciālās enerģijas samazināšanās virzienā. Tās ir sistēmas, kas sastāv no ļoti daudzām daļiņām. Tā, piemēram,



70. att. Divdaļīgs trauks, kura A daļā atrodas retināta gāze, bet B daļā — vakuums.

gaisa sastāvā esošās gāzu molekulas sadalījušās ap Zemi, veidojot daudzus kilometrus biezu atmosfēru, bet šīs molekulas nenokrīt uz Zemes, kaut arī katras molekulas minimālā potenciālā enerģija atbilst tās vizzemākajam stāvoklim.

Milzīgs skaits daļiņu veido arī jebkuru ķīmisko sistēmu. Tāpēc nav nekāds brīnums, ka tendence sasniegt minimālu iekšējo enerģiju nav vienīgais faktors, kas nosaka to izturēšanos.

Lai gūtu priekšstatu par otru faktoru, kas ietekmē reakcijas virzienu, aplūkosim kaut kādu patvaļīgi norisošu procesu, kas nav saistīts ar siltumefektu. Par tāda procesa piemēru var noderēt retinātas gāzes izplešanās.

Pieņemsim, ka divās daļās sadalīta trauka (70. att.) A daļā atrodas retināta gāze. Vidējie attālumi starp molekulām tādā gāzē ir ļoti lieli. Šādos apstākļos gāzes iekšējā enerģija nav atkarīga no tās retinājuma pakāpes. Trauka B daļā gāzes nav. Ja atver krānu, kas savieno trauka abas daļas, gāze patvaļīgi izplatās visā trauka tilpumā. Gāzes iekšējā enerģija šajā procesā nemainās, tomēr patvaļīgi noris tieši gāzes izplešanās process, turpretī pretējs process — gāzes patvaļīga saspiešana — nav novērojams.

Cēloņus, kas nosaka šādu procesa virzienu, var vieglāk izprast, ja sākumā aplūko sistēmu, kas sastāv no nedaudzām molekulām. Pieņemsim, ka iepriekšminētajā traukā atrodas tikai divas molekulas, kuras apzīmējam ar 1 un 2. Vienmērīgs gāzes sadalījums starp abām trauka daļām, kurš atbilst noteiktam gāzes *makro*stāvoklim*, realizējams ar diviem *mikro*stāvokļiem:

A	B
1	2
2	1

* *Makro*stāvoklis ir vielas stāvoklis, ko raksturo noteiktas *makroskopisko īpašību* (temperatūras, spiediena, tilpuma utt.) vērtības; *mikro*stāvokļi ir vielas stāvokļi, ko raksturo noteikts *katras daļiņas* (molekulas, atoma) stāvoklis. Viens un tas pats *makro*stāvoklis atbilst lielsam skaitam dažādu *mikro*stāvokļu.

Makroštāvoklis, kurā visa gāze koncentrēta vienā trauka daļā (piemēram, daļā A), realizējams tikai ar vienu mikroštāvokli:

A	B
1,2	—

Acīm redzot, kāds sistēmas makroštāvoklis ir jo varbūtīgāks, jo lielāks ir mikroštāvokļu skaits, ar kuriem to var realizēt. Aplūkotajā gadījumā (divas molekulas) gāzes vienmērīgs sadalījums traukā ir divas reizes varbūtīgāks, nekā visas gāzes pāreja trauka daļā A.

Pieņemsim, ka traukā atrodas 4 molekulas gāzes, kuras mēs tāpat apzīmējam ar skaitļiem. Visas gāzes pārejai trauka daļā A joprojām atbilst tikai viens mikroštāvoklis:

A	B
1, 2, 3, 4	—

Turpretī gāzes vienmērīgu sadalījumu pa abām trauka daļām tagad iespējams realizēt ar sešiem dažādiem mikroštāvokļiem.

A	B	A	B
1,2	3,4	2,3	1,4
1,3	2,4	2,4	1,3
1,4	2,3	3,4	1,2

Tātad šādā gadījumā gāzes molekulu vienmērīga sadalījuma varbūtība visā trauka tilpumā ir ievērojami lielāka nekā varbūtība, ka visas tās molekulas pāriet vienā trauka daļā. Protams, vienmērīgs gāzes sadalījums novērojams daudz biežāk, nekā pilnīga tās koncentrēšanās kādā trauka daļā.

Ja traukā atrodas sešas gāzes molekulas, tad to pārejai vienā trauka daļā (t. i., gāzes patvaļīgai saspiešanai līdz vienai pusei no sākotnēji aizņemtā tilpuma), tāpat kā agrāk, atbilst tikai viens mikroštāvoklis. Turpretī gāzes vienmērīgam sadalījumam pa abām trauka daļām atbilst jau 20 iespējamās molekulu kombinācijas, t. i., 20 dažādi mikroštāvokļi:

A	B	A	B	A	B	A	B
1,2,3	4,5,6	1,3,5	2,4,6	2,3,4	1,5,6	2,5,6	1,3,4
1,2,4	3,5,6	1,3,6	2,4,5	2,3,5	1,4,6	3,4,5	1,2,6
1,2,5	3,4,6	1,4,5	2,3,6	2,3,6	1,4,5	3,4,6	1,2,5
1,2,6	3,4,5	1,4,6	2,3,5	2,4,5	1,3,6	3,5,6	1,2,4
1,3,4	2,5,6	1,5,6	2,3,4	2,4,6	1,3,5	4,5,6	1,2,3

Aplūkotajā gadījumā patvaļīga gāzes saspiešanās, t. i., visu gāzes molekulu koncentrēšanās vienā trauka daļā ir vēl mazāk iespējama, turpretī vienmērīgs gāzes sadalījums visā trauka tilpumā kļūst vēl varbūtīgāks.

Tātad, molekulu skaitam pieaugot, gāzes vienmērīga haotiska sadalījuma varbūtība visā trauka tilpumā ļoti strauji palielinās, bet gāzes patvaļīgas saspiešanas varbūtība kļūst aizvien niecīgāka. Atceroties, ka makroskopiski gāzu daudzumi sastāv no milzīga skaita molekulu, kļūst saprotams, ka reāla eksperimenta apstākļos gāzu patvaļīga saspiešana ir praktiski neiespējams process, bet patvaļīgi noris tam pretējs gāzu izplešanās process, kura rezultātā gāzes molekulas vienmērīgi un haotiski izvietojas visā trauka tilpumā.

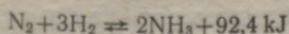
Aplūkotā gāzu izplešanās ir tādas parādības piemērs, kurā izpaužas *procesu virzība uz visvarbūtīgāko stāvokli*, t. i., uz stāvokli, kuram atbilst daļiņu maksimāli haotisks izvietojums. *Patvaļīgi norisošas ķīmiskās reakcijas virzienu tad arī nosaka divu faktoru kopīgā ietekme: sistēmas tendence pāriet stāvokli ar minimālu iekšējo enerģiju un sistēmas tendence sasniegt visvarbūtīgāko stāvokli.*

Tā iepriekš minētajā piemērā par gaisa molekulām abas šīs tendences izpaužas šādi: lai iegūtu minimālu potenciālo enerģiju, gaisa molekulas krīt uz Zemi, bet tendence ieņemt visvarbūtīgāko stāvokli spiež tās haotiski izvietoties telpā. Rezultātā iestājas kaut kāds molekulu sadalījuma līdzsvars, kuram raksturīga lielāka molekulu koncentrācija Zemes virsmas tuvumā un aizvien pieaugošs retinājums, attālinoties no tās.

Sistēmās *sāls-ūdens* vairumā gadījumu minimāla iekšējā enerģija atbilst sāls kristāliskajam stāvoklim. Tomēr visvarbūtīgākais sistēmas stāvoklis sasniedzams, haotiski izkļiedējot sāls molekulas ūdenī. So divu faktoru kopīgās ietekmes rezultātā iestājas līdzsvars, kas atbilst noteiktai piesātināta sāls šķīduma koncentrācijai.

Ķīmiskajās reakcijās saskaņā ar principu, kas nosaka procesu tādu virzību, lai tiktu sasniegta minimālā iekšējā enerģija, atomi savienojas tādās molekulās, kurām veidojoties izdalās visvairāk enerģijas. Turpretī saskaņā ar principu, kas nosaka procesa norisi visvarbūtīgākā stāvokļa sasniegšanas virzienā, noris tādas reakcijas, kuru gaitā pieaug daļiņu skaits (piemēram, molekulu sadalīšanās atomos) vai atomu iespējamo stāvokļu skaits.

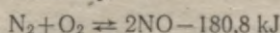
Tā reakcijā



sistēmas minimālai iekšējai enerģijai atbilst amonjaks, kas veidojas, reakcijai pilnīgi norisot virzienā pa labi. Taču sistēmas visvarbūtīgākais stāvoklis ir slāpekļa un ūdeņraža maisījums, kas veidojas, amonjakam pilnīgi sadaloties, jo gāzu molekulu skaits tad palielinās divas reizes. Abu faktoru ietekmes rezultātā sistēmā

iestājas līdzsvars, kas dotajā temperatūrā atbilst noteiktai vielu koncentrāciju attiecībai.

Reakcijā



minimāla iekšējā enerģija ir slāpekļa un skābekļa maisījumam, kas veidojas, pilnīgi sadaloties slāpekļa(II) oksīdam. Tā kā šīs reakcijas gaitā daļiņu skaits nemainās, tad reakcijas norise līdz galam kā tiešās reakcijas, tā pretreakcijas virzienā sistēmas stāvokļa varbūtību nepalielina. Šajā procesā nemainās arī atomu iespējamo stāvokļu skaits — izejvielās katrs slāpekļa un skābekļa atoms saistīts ar otru tā paša elementa atomu (N_2 un O_2 molekulas), bet reakcijas produktā katrs atoms saistīts ar cita elementa atomu (NO molekula). Situācija mainās, ja process tikai daļēji noris vai nu tiešās reakcijas, vai pretreakcijas virzienā. Daļējas reakcijas norises gadījumā vienlaikus eksistē izejvielas un reakcijas produkti, un skābekļa un slāpekļa atomi atrodas divos stāvokļos — daļa no tiem saistīti O_2 un N_2 molekulās, bet daļa — NO molekulās. Tādā veidā daļējas reakcijas norises gadījumā pieaug aplūkojamās sistēmas iespējamo mikrostāvokļu skaits un līdz ar to arī atbilstošā makrostāvokļa varbūtība. Tātad, iekšējās enerģijas samazināšanas tendence veicina dotās reakcijas norisi līdz galam pretreakcijas virzienā, bet stāvokļa varbūtības palielināšanas tendence izraisa tās daļēju norisi tiešās reakcijas virzienā. Abu faktoru vienlaicīgas iedarbības rezultātā, sildot daļa slāpekļa un skābekļa maisījuma pārvēršas par NO un iestājas līdzsvars starp izejvielām un reakcijas produktu.

Tendence pāriet stāvoklī ar vismazāko iekšējo enerģiju vienādā mērā izpaužas visās temperatūrās. Turpretī tendence, kas vērsta uz visvarbūtīgākā stāvokļa sasniegšanu, izpaužas jo stiprāk, jo augstāka temperatūra. Tāpēc zemā temperatūrā vairumā gadījumu izpaužas praktiski tikai pirmā tendence un reakcija patvaļīgi noris eksotermiskā procesa virzienā. Temperatūrai paaugstinoties, līdzsvars ķīmiskajās sistēmās aizvien vairāk novirzās atomu stāvokļu skaita palielināšanās vai sadalīšanās reakciju virzienā. Turklāt katrai temperatūrai atbilst līdzsvara stāvoklis, ko raksturo noteikta reaģējošo vielu un reakcijas produktu koncentrāciju attiecība.

Abus aplūkotos faktorus, kā arī to kopīgās ietekmes rezultātu var izteikt kvantitatīvi. Lielumus, kurus šajā nolūkā izmanto, pēta fizikas nozare *termodinamika* un tos sauc par *termodinamiskajiem lielumiem*. Pie tiem pieskaitāma iekšējā enerģija, entalpija, entropija un izobārais potenciāls.

66. Termodinamiskie lielumi. Iekšējā enerģija un entalpija. Vienas (vai sistēmas) iekšējā enerģija U ir visu to daļiņu pilnā enerģija, no kurām sastāv dotā viela (sk. arī 54. §). Tā summējas no daļiņu kinētiskās un potenciālās enerģijas. Kinētiskā enerģija

ir daļiņu virzes, svārstību un rotācijas kustības enerģija; potenciālo enerģiju nosaka pievilkšanās un atgrūšanās spēki, kas darbojas starp daļiņām.

Iekšējā enerģija ir atkarīga no vielas stāvokļa. Sistēmas iekšējās enerģijas izmaiņu ΔU kādā procesā var noteikt. Pieņemsim, ka kāda procesa rezultātā sistēma no sākotnējā stāvokļa 1 pāriet beigu stāvoklī 2, veicot darbu A un uzņemot no apkārtējās vides siltuma daudzumu Q^* . Skaidrs, ka sistēmas iekšējā enerģija samazinās par lielumu A , pieaug par lielumu Q un galarezultātā ir vienāda ar

$$U_2 = U_1 + Q - A$$

kur U_1 un U_2 ir sistēmas iekšējā enerģija sākuma (1) un beigu (2) stāvokļos. Ja starpību $U_2 - U_1$ apzīmē ar ΔU , vienādojumu var pārrakstīt šādā formā:

$$\Delta U = Q - A$$

Uzrakstītais vienādojums izsaka enerģijas nezūdamības likumu, saskaņā ar kuru iekšējās enerģijas izmaiņa nav atkarīga no procesa norises ceļa, bet to nosaka tikai sistēmas sākuma un beigu stāvoklis. Tomēr tas, cik daudz enerģijas tiek izlietots darba veikšanai un cik daudz tās pārvēršas siltuma enerģijā, ir atkarīgs no procesa norises ceļa — attiecība starp darbu un siltumu var būt dažāda. Konkrētā gadījumā, kad procesa gaitā nekāds darbs (tai skaitā arī sistēmas izplešanās, pārvarot ārējo spiedienu) netiek veikts, t. i., sistēmas tilpums nemainās, tad

$$\Delta U = Q_v$$

kur Q_v — sistēmas uzņemtais siltuma daudzums, ja sistēmas tilpums konstants.

Izmantojot šo vienādojumu, iespējams noteikt iekšējās enerģijas izmaiņas dažādos procesos. Piemēram, sildot vielu konstanta tilpuma apstākļos, iekšējās enerģijas izmaiņas nosaka pēc šīs vielas siltumkapacitātes:

$$\Delta U = Q_v = nC_v\Delta T$$

Sajā vienādojumā C_v — vielas molārā siltumkapacitāte, ja tilpums konstants; n — vielas molu skaits; ΔT — sākuma un beigu temperatūru starpība.

Ja ķīmiskā reakcija noris, nemainoties sistēmas tilpumam, tās iekšējās enerģijas izmaiņa ir vienāda ar šīs reakcijas siltumefektu, kas ņemts ar pretējo zīmi.

* Termokīmiskajos vienādojumos (sk. 55. §) par pozitīvu uzskata sistēmas izdalīto siltuma daudzumu. Termodinamiskajos vienādojumos pieņemts pretējs apzīmējums — par pozitīvu uzskata sistēmas uzņemto siltuma daudzumu.

Entalpija. Tomēr biežāk ķīmijā jāstopas ar procesiem, kas noris konstanta spiediena apstākļos. Šādā gadījumā ērti lietot lielumu, ko sauc par entalpiju H un ko nosaka šāda sakarība:

$$H = U + PV$$

Konstanta spiediena apstākļos un ievērojot, ka procesa norises laikā tiek veikts vienīgi izplešanās darbs ($A = P\Delta V$)*

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

vai

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

Ja otro vienādojumu salīdzina ar iekšējās enerģijas vienādojumu

$$\Delta U = Q - A$$

redzams, ka dotajos apstākļos

$$\Delta H = Q_p$$

kur Q_p — sistēmas uzņemtais siltuma daudzums konstanta spiediena apstākļos.

Izmantojot šo vienādojumu, iespējams aprēķināt entalpijas izmaiņas dažādos procesos. Šie aprēķini ir analogiski iekšējās enerģijas aprēķiniem vienīgi ar to starpību, ka visi mērījumi jāizdara konstanta spiediena apstākļos. Tā, vielu sildot, tās entalpijas izmaiņu nosaka pēc šīs vielas siltumkapacitātes konstanta spiediena apstākļos:

$$\Delta H = Q_p = nC_p\Delta T$$

kur n — vielas molu skaits; C_p — vielas molārā siltumkapacitāte konstantā spiedienā.

Mainoties vielas agregātstāvoklim vai vienai alotropiskajai modifikācijai pārejot citā modifikācijā, entalpijas izmaiņas lielums ir vienāds ar attiecīgās pārvērtības (kušanas, viršanas, modifikāciju pārejas) siltumefektu, kas ņemts ar pretējo zīmi. Visbeidzot, ķīmiskās reakcijas gadījumā *entalpijas izmaiņa ir vienāda ar reakcijas siltumefektu, kas ņemts ar pretējo zīmi, ja reakcija noris konstantas temperatūras un konstanta spiediena apstākļos.*

Entalpija, tāpat kā iekšējā enerģija, raksturo vielas enerģētisko stāvokli, bet tā sevī ietver arī enerģiju, kas tiek izlietota ārējā spiediena pārvarēšanai, t. i., izplešanās darba veikšanai. Tāpat kā iekšējo enerģiju, arī entalpiju nosaka sistēmas stāvoklis un tā nav atkarīga no tā, pa kādu ceļu šis stāvoklis

* Darbs A , kas veikts ārēja spiediena spēka pārvarēšanai, ir vienāds ar šo spēku F , kas reizināts ar ceļu Δl , t. i., $A = F\Delta l$. Bet spēks ir vienāds ar spiedienu P , kas reizināts ar laukumu S , uz kuru tas darbojas: $F = PS$, no kurienes $A = PS\Delta l$ vai $A = P\Delta V$.

sasniegts. Gāzēm atšķirība starp ΔU un ΔH dažādu procesu norises gaitā var būt ievērojami liela. Gāzes nesaturošām sistēmām iekšējās enerģijas un entalpijas izmaiņas dažādos procesos savstarpēji maz atšķiras. Tas izskaidrojams tādejādi, ka tilpuma izmaiņas ΔV procesos, kas noris ar vielām kondensētos stāvokļos (t. i., cietā vai šķidrā agregātstāvoklī), parasti ir ļoti niecīgas, un lielums $P\Delta V$ salīdzinājumā ar ΔH ir mazs.

67. Termodinamiskie lielumi. Entropija un Gibbsa enerģija. Kā jau minēts 65. §, sistēmas makrostāvoklis ir jo varbūtīgāks, jo lielāks ir mikrostāvokļu skaits, ar kuriem tas var realizēties. Parasti mikrostāvokļu skaits, kas atbilst kādam sistēmas makrostāvoklim, ir ļoti liels. Tas saistīts ar daļiņu milzīgi lielo skaitu vielas makroskopiskajos daudzumos, pie tam daļiņu stāvokļi un ātrumi parastajā temperatūrā ir ārkārtīgi daudzveidīgi.

Izrādījies, ka sistēmas stāvokli šādā nozīmē visērtāk raksturot nevis ar dotā makrostāvokļa realizēšanas varbūtību, bet gan ar lielumu, kas proporcionāls tās logaritmam. Šo lielumu sauc par entropiju. Entropiju S un vienādi varbūtīgo mikrostāvokļu skaitu W , ar kuriem realizējas sistēmas dotais makrostāvoklis, saista šāds vienādojums:

$$S = k \lg W$$

kur k — proporcionalitātes koeficients.

Vismazākā entropija ir ideāli pareizi veidotam kristālam absolūtās nulles temperatūrā. Kristāla entropija, kura strukturā vērojamas kaut kādas novirzes, jau absolūtās nulles temperatūrā ir nedaudz lielāka nekā absolūti ideālam kristālam, jo šīs novirzes var realizēties ar vairākiem stāvokļiem. Temperatūrai paaugstinoties, entropija vienmēr pieaug, jo pieaug daļiņu kustības intensitāte un tāpat arī to stāvokļu iespējamo variantu skaits. Entropija pieaug arī, vielai pārejot no kristāliska stāvokļa šķidrā stāvoklī, bet jo sevišķi — pārejot no šķidra stāvokļa gāzveida stāvoklī. Entropija mainās arī, norisot ķīmiskajiem procesiem. It sevišķi lielas šīs izmaiņas ir reakcijās, kuru rezultātā mainās gāzes molekulu skaits, — gāzes molekulu skaita palielināšanās izraisa entropijas pieaugumu, bet molekulu skaita samazināšanās — entropijas pazemināšanos.

Tāpat kā iekšējā enerģija un entalpija, arī entropija ir atkarīga tikai no sistēmas stāvokļa. Taču atšķirībā no šīm divām funkcijām entropijas maiņa atkarībā no siltuma ir atkarīga no procesa norises veida — no tā ātruma.

Kā jau iepriekš minēts, kāda procesa norises gaitā attiecība starp siltumu un paveikto darbu var būt dažāda. Tikai šo lielumu starpība, kas vienāda ar sistēmas iekšējās enerģijas izmaiņu, nav atkarīga no procesa realizācijas veida. Procesam norisinoties ātri, darbs parasti ir mazs, bet, tam norisinoties lēni, darba lielums pieaug. Ja procesu realizē bezgalīgi lēni, t. i., ja soli no viena līdzsvara stāvokļa līdz nākamam — tam bezgala tuvam līdzsvara

stāvoklim ir bezgala mazi, darba vērtība iegūst maksimālo skaitlisko vērtību. Šādu procesa realizāciju sauc par termodinamiski apgriezenisku procesu vai vienkārši par apgriezenisku procesu.*

Dažos gadījumos apgriezeniskos procesus eksperimenta apstākļos iespējams realizēt ar lielu precizitāti. Laboratorijā var praktiski apgriezeniski realizēt oksidēšanās-reducēšanās reakcijas galvaniskajos elementos (sk. 98. §), cietu vielu kušanu, šķidrums iztvaicēšanu.

Ja procesu apgriezeniski realizē konstantā temperatūrā (izotermiskos apstākļos), tad entropijas izmaiņu un uzņemto siltuma daudzumu saista vienādojums

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{apgr}}}{T}$$

kur Q_{apgr} — siltuma daudzums, ko sistēma uzņem izotermiskā apgriezeniskā procesā; T — absolūtā temperatūra.

Izmantojot šo vienādojumu, iespējams aprēķināt, piemēram, entropijas izmaiņu vielas kušanas vai viršanas procesā.

No šī vienādojuma redzams, ka, uzņemot kādu siltuma daudzumu, sistēmas entropija pieaug jo vairāk, jo zemāka ir temperatūra, kurā notiek siltuma uzņemšana. To var izskaidrot šādā veidā. Pievadām vienādu siltuma daudzumu divām vienādām vienas un tās pašas vielas porcijām, pie tam viena porcija vielas atrodas zemā temperatūrā, piemēram, 1 K temperatūrā, bet otra — augstā temperatūrā, piemēram, 1000 K temperatūrā. Protams, relatīvais daļiņu kustības ātruma pieaugums un daļiņu haotiskuma pakāpes palielināšanās, un tātad arī entropijas pieaugums pirmajā gadījumā ir lielāks nekā otrajā gadījumā.

Entropijai ir enerģijas dimensija, kas dalīta ar temperatūru, un parasti to izsaka $J/(K \cdot \text{mol})$.

Kā izrādījies, termodinamikā var ieviest tādas funkcijas, kas atspoguļo gan iekšējās enerģijas samazināšanas tendences, gan arī sistēmas visvarbūtīgākā stāvokļa sasniegšanas tendences ietekmi uz procesa norisi. Šādas funkcijas izmaiņas zīme var noderēt par kādas reakcijas patvaļīgas norises iespējamības kritēriju. Izotermiskām reakcijām, kas noris konstantā spiedienā, tāda funkcija ir Gībss** enerģija G , kuru sauc arī par izobāri izotermisko potenciālu, izobāro potenciālu vai brīvo enerģiju konstanta spiediena apstākļos.

* Termodinamisko apgriezenību kā procesa realizēšanas veidu nevajag sajaukt ar ķīmisko apgriezenību — reakcijas spēju norisēt gan tiešās reakcijas, gan pretreakcijas virzienā.

** Džozaija Vilards Gībss (1839—1903) ir izcils amerikāņu fiziķis, viens no ķīmiskās termodinamikas un statistiskās fizikas pamatlicējiem.

Gibsa enerģiju, entalpiju, entropiju un temperatūru savā starpā saista šāda sakarība:

$$G=H-TS$$

Ja reakciju realizē konstantā spiedienā un konstantā temperatūrā (tādu procesu sauc par izobāri izotermisku procesu), tad Gibsa enerģijas izmaiņa reakcijā izsakāma šādi:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

Realizējot procesu apgriezeniski un izotermiski, ΔG pēc absolūtās vērtības ir vienāda ar sistēmas pastrādātā lietderīgā darba maksimālo vērtību dotajā procesā, kura ņemta ar pretējo zīmi:

$$\Delta G=-A_{\max}$$

Par lietderīgo darbu sauc visu procesā paveikto darbu, no kura atņemts sistēmas izplešanās darbs $P\Delta V$.

Var parādīt, ka *konstantas temperatūras un spiediena apstākļos reakcija patvaļīgi noris Gibsa enerģijas samazināšanās virzienā*. Tā kā ΔG pēc absolūtās vērtības vienāds (tikai ar pretējo zīmi) ar maksimālo procesa lietderīgo darbu, tad iepriekš teikto var formulēt arī citādi: *patvaļīgi var norisēt tikai tās reakcijas, ar kuru izdalīto enerģiju var veikt lietderīgo darbu*.

Reakciju tuvinātos Gibsa enerģijas vienādojumus var izmantot, lai aptuveni novērtētu, kādā virzienā noris kāda konkrēta reakcija zemās temperatūrās un kādā virzienā — augstās temperatūrās. Zemās temperatūrās reizinātājs T ir mazs, tāpēc reizinājuma $T\Delta S$ absolūtā vērtība arī ir maza. Šajā gadījumā reakcijām, kuru norise saistīta ar ievērojamu siltumefektu, $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$. Tādā gadījumā izteiksmes

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

otro locekli var atnest. Rezultātā iegūst

$$\Delta G \approx \Delta H$$

Pietiekami augstās temperatūrās (reizinātājs T liels) iegūst pretēju sakarību:

$$|\Delta H| \ll |T\Delta S|$$

Atmetot šajā gadījumā Gibsa enerģijas izteiksmē pirmo locekli, iegūst:

$$\Delta G \approx -T\Delta S$$

Šīs aptuvenās vienādības parāda, ka zemās temperatūrās par reakcijas patvaļīgas norises virziena kritēriju pirmajā tuvinājumā var nodrēt reakcijas siltumefekta zīme, bet augstās temperatūrās — entropijas izmaiņas zīme. Tas nozīmē, ka zemās temperatūrās patvaļīgi var norisēt eksotermiskās reakcijas, bet augstās temperatūrās — reakcijas, kurās palielinās sistēmas entropija.

Pie iepriekš teiktā vēl jāpiebilst, ka kādas reakcijas negatīva ΔG vērtība norāda vienīgi uz šīs reakcijas norises iespējamību. Patiesībā reakciju var arī nenovērot, jo tās ātrums var būt mazs, un tad, lai gan ievērots nosacījums $\Delta G \leq 0$, reakcija praktiski nenotiek. Šādos gadījumos reakcijas ātruma palielināšanai jāizraugās katalizators. It sevišķi bieži šādu stāvokli novēro reakcijās, kas noris zemās temperatūrās.

68. Termodinamiskie standartlielumi. Termodinamiskie aprēķini ķīmijā. Gibbsa enerģijas lieluma izmaiņa reakcijā ir atkarīga no temperatūras, kā arī no reakcijā ņemto un iegūto vielu dabas un koncentrācijas. Ērtības labad dažādu reakciju ΔG vērtības pieņemts salīdzināt standartapstākļos, t. i., apstākļos, kad vielu koncentrācijas vienādas (individuālas vielas tīrā veidā, šķīdumi, kuru koncentrācija ir 1 mols vielas 1000 g šķīdinātāja; gāzes, kuru parciālais spiediens vienāds ar normālu atmosfēras spiedienu). Vielas stāvokli, kādā atrodas viela standartapstākļos, sauc par standartstāvokli.

Termodinamiskos lielumus, kas raksturo vielu standartstāvokli, sauc par standartlielumiem. Termodinamisko lielumu izmaiņas reakcijās, kuru gaitā standartstāvokli atrodošās izejvielas pārvēršas reakcijas produktos, kas tāpat atrodas standartstāvoklī, sauc par attiecīgo lielumu standartizmaiņām. Standartlielumus un to izmaiņas pieņemts apzīmēt ar zīmi «⁰». Piemēram, standartentropiju apzīmē ar simbolu S^0 , entalpijas standartizmaiņu ar ΔH^0 , bet Gibbsa enerģijas standartizmaiņu ar ΔG^0 .

Reakcijas Gibbsa enerģijas standartizmaiņas ar reakcijas līdzsvara konstanti saista šāds vienādojums:

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K$$

Ja šajā vienādojumā ievieto R vērtību $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, ΔG^0 lielumu izsaka formula

$$\Delta G^0 = -2,3 \cdot 8,31 T \lg K = -19,1 T \lg K \text{ kJ/mol}$$

vai

$$\Delta G^0 = -0,0191 T \lg K \text{ kJ/mol}$$

Izmantojot šo vienādojumu, iespējams aprēķināt reakcijas līdzsvara konstanti, ja zināma ΔG^0 vērtība, vai arī, gluži otrādi, pēc eksperimentāli noteiktas līdzsvara konstantes iespējams aprēķināt reakcijas ΔG^0 . Vienādojums ir spēkā jebkurai temperatūrai, bet visbiežāk to lieto 25 °C (298 K) temperatūrā, jo tā pieņemta par standarttemperatūru. Temperatūru norāda ar indeksu

$$\Delta G_{298}^0 = -0,0191 \cdot 298 \lg K_{298} \text{ kJ/mol}$$

vai

$$\Delta G_{298}^0 = -5,69 \lg K_{298} \text{ kJ/mol}$$

Aprēķinot reakciju entalpiju un Gibbsa enerģiju standartizmaiņas, parasti izmanto vielu rašanās standartentalpijas un Gibbsa standartenerģijas. Šie lielumi ir dotās vielas rašanās reakcijas ΔH^0 un ΔG^0 lielumi standartapstākļos, vielai rodoties no vienkāršām vielām. Ja elements veido vairākas vienkāršas vielas, tad aprēķinos izmanto to vielu, kura dotajos apstākļos ir visstabilākā. Visstabilāko vienkāršo vielu rašanās entalpiju un Gibbsa rašanās enerģiju pieņem vienādu ar nulli.

Saskaņā ar Hesa likumu *reakcijas entalpijas standartizmaiņa* (saīsināti — reakcijas standartentalpija) *ir vienāda ar reakcijas produktu rašanās standartentalpiju summu, no kuras atņemta reakcijas izejvielu rašanās standartentalpiju summa*. Līdzīgā veidā *reakcijas Gibbsa enerģijas standartizmaiņa* (saīsināti — reakcijas Gibbsa standartenerģija) *ir vienāda ar reakcijas produktu Gibbsa rašanās standartenerģiju summu, no kuras atņemta reakcijas izejvielu Gibbsa rašanās standartenerģiju summa*. Jāatceras, ka šie aprēķini izdarāmi, ievērojot reagējošo vielu molu skaitu, saskaņā ar reakcijas vienādojumu.

8. tabulā sakopotas dažu vielu rašanās standartentalpiju un Gibbsa standartenerģiju skaitliskās vērtības 25 °C (298 K) temperatūrā. Pilnīgākas ziņas par šo jautājumu atrodamas rokasgrāmatās, piemēram, grāmatā: «Краткий справочник физико-химических

8. tabula

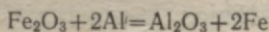
Vielu rašanās standartentalpija un Gibbsa rašanās standartenerģija 298 K [25 °C] temperatūrā

Vielā	$\Delta H^{\circ}_{\text{raš}}$ (kJ/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{raš}}$ (kJ/mol)	Vielā	$\Delta H^{\circ}_{\text{raš}}$ (kJ/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{raš}}$ (kJ/mol)
Al ₂ O ₃ (korunds)	-1670	-1577	HBr (g.)	-34,8	-51,2
CH ₄ (g.)	-74,9	-50,6	HI (g.)	+26,6	+1,7
C ₂ H ₂ (g.)	+225,9	+208,4	H ₂ O (g.)	-241,8	-228,4
C ₂ H ₄ (g.)	+52,3	+68,2	H ₂ O (šķ.)	-285,8	-237,2
CO (g.)	-110,5	-137,2	H ₂ S (g.)	-20,9	-33,9
CO ₂ (g.)	-393,3	-394,6	MgO (k.)	-601,7	-569,1
CaO (k.)	-635,1	-604,2	NH ₃ (g.)	-46,0	-16,7
ClO ₂ (g.)	+105	+122,2	NH ₄ Cl (k.)	-314,2	-203,7
Cl ₂ O (g.)	+75,7	+93,3	NO (g.)	+90,4	+86,6
Cl ₂ O ₇ (šķ.)	...	+251	NO ₂ (g.)	+33,5	+51,5
Cr ₂ O ₃ (k.)	-1142	-1047	N ₂ O (g.)	+82,0	+104,2
CuO (k.)	-155,2	-127,2	OF ₂ (g.)	+42,7	+25,1
FeO (k.)	-266,5	-244,3	SO ₂ (g.)	-297,1	-300,4
Fe ₂ O ₃ (k.)	-822,2	-741,0	SO ₃ (g.)	-395,8	-371,1
HF (g.)	-270,7	-272,8	SiO ₂ (α-kvarcs)	-910,9	-856,5
HCl (g.)	-91,8	-94,8			

Saīsinātie vielu agregātvokļu apzīmējumi: g — gāzveida; šķ. — šķidr; k. — kristālisks.

величин», kuras 6. izdevums iznācis K. Miščenko un A. Ravdela redakcijā 1972. gadā.*

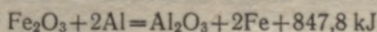
1. piemērs. Aprēķināt ΔH°_{298} , reakcijas siltumefektu 298 K temperatūrā un konstantā spiedienā, kā arī ΔG°_{298} šādai reakcijai:



ΔH°_{298} un reakcijas siltumefekta aprēķināšana. Atrodam 8. tabulā $\Delta H^{\circ}_{\text{raš}}$ vērtības 298 K temperatūrā Fe_2O_3 (−822,2 kJ/mol) un Al_2O_3 (−1670 kJ/mol) un tās algebriski summējam:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -1670 - (-822,2) = -847,8 \text{ kJ}$$

Tā kā reakcijas entalpijas izmaiņas skaitliskā vērtība vienāda ar reakcijas siltumefektu konstantā temperatūrā un konstantā spiedienā (sk. 188. lpp.), kurš ņemts ar pretējo zīmi, tad dotās reakcijas termokīmisko vienādojumu var uzrakstīt šādā veidā:



Zemās temperatūrās reakcijas entalpijas izmaiņas zīme var noderēt orientējošai iespējamā reakcijas virziena noteikšanai. Iegūtā negatīvā ΔH° vērtība aplūkotajai reakcijai liecina par to, ka pietiekami zemās temperatūrās iespējama reakcijas patvaļīga norise; pie tam, ja ΔH° absolūtā vērtība liela, ar pietiekami lielu varbūtību var pieņemt, ka apstākļos, kas maz atšķiras no standartapstākļiem, šī reakcija var norisēt tiešā virzienā.

Reakcijas ΔG°_{298} aprēķināšana. Atrodam 8. tabulā $\Delta G^{\circ}_{\text{raš}}$ vērtības 298 K temperatūrā Fe_2O_3 (−741,0 kJ/mol) un Al_2O_3 (−1577 kJ/mol) un tās algebriski summējam:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -1577 - (-741,0) = -863 \text{ kJ}$$

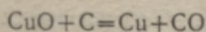
Iegūtā negatīvā ΔG°_{298} vērtība apstiprina secinājumu, kas izriet, novērtējot reakcijas ΔH°_{298} . Aprēķināto ΔH°_{298} un ΔG°_{298} skaitlisko vērtību nelielā atšķirība izskaidrojama galvenokārt ar to, ka aplūkojamās reakcijas norises gaitā nemainās gāzu molekulu skaits (šajā reakcijā ne izejvielas, ne reakcijas produkti nav gāzveida vielas). Turpretī mainoties gāzu molekulu skaitam, var būtiski mainīties sistēmas entropija (pāreja gāzveida stāvoklī saistīta ar molekulu izvietojuma haotiskuma strauju palielināšanos), bet tā rezultātā ΔH° un ΔG° var ne tikai ievērojami atšķirties pēc skaitliskās vērtības, bet tiem var būt pat atšķirīgas zīmes (sk. 2. piemēru). Tāpēc tādos gadījumos ΔH°_{298} zīme nevar noderēt par kritēriju reakcijas patvaļīgas norises virziena noteikšanai.

* Šajā, kā arī dažās citās rokasgrāmatās uzrādītas vielu rašanās standartentalpijas ($\Delta H^{\circ}_{\text{raš}}$) un standartentropijas (S°). Lai aprēķinātu vielas rašanās standartenerģiju ($\Delta G^{\circ}_{\text{raš}}$), iepriekš jāaprēķina vielas rašanās standartentropija ($\Delta S^{\circ}_{\text{raš}}$), bet pēc tam var izmantot formulu

$$\Delta G^{\circ}_{\text{raš}} = \Delta H^{\circ}_{\text{raš}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{raš}}$$

Aplūkotās reakcijas ΔG°_{298} lielā absolūtā vērtība ļauj ar pietiekami lielu varbūtību teikt, ka reakcijas norise tiešā virzienā iespējama ne tikai standarttemperatūrā (25 °C), bet arī citās temperatūrās. Ja ΔG°_{298} absolūtā vērtība ir maza vai reakcija noris ar gāzu molekulu skaita izmaiņām, tad šādus secinājumus izdarīt nevar. Šādos gadījumos jāzina ΔG atkarība no temperatūras.

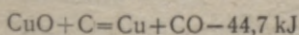
2. piemērs. Aprēķināt reakcijas ΔH°_{298} , siltumefektu 298 K temperatūrā un konstantā spiedienā, kā arī ΔG°_{298} šādai reakcijai:



Reakcijas ΔH°_{298} aprēķināšana. Atrodam 8. tabulā $\Delta H^{\circ}_{\text{raš}}$ vērtības 298 K temperatūrā CuO (-155,2 kJ/mol) un CO (-110,5 kJ/mol) un tās summējam:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -110,5 - (-155,2) = 44,7 \text{ kJ}$$

Tādā gadījumā



Iegūtā ΔH°_{298} vērtība ir pozitīva, bet neliela pēc savas absolūtās vērtības. Tāpēc tā nevar noderēt par kritēriju, lai noteiktu reakcijas virzienu pat samērā zemās temperatūrās, un vēl jo vairāk tādēļ, ka reakcijas rezultātā mainās gāzes molekulu skaits.

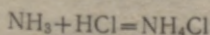
Reakcijas ΔG°_{298} aprēķināšana. Atrodam 8. tabulā $\Delta G^{\circ}_{\text{raš}}$ vērtības 298 K temperatūrā CuO (-127,2 kJ/mol) un CO (-137,2 kJ/mol) un tās summējam:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -137,2 - (-127,2) = -10,0 \text{ kJ}$$

Iegūtā ΔG°_{298} absolūtā vērtība arī ir maza, bet tā ir negatīvs lielums. Tas norāda uz reakcijas norises iespēju tiešā virzienā standartapstākļos, bet, pamatojoties uz to, nav iespējams izdarīt secinājumus par reakcijas virzienu apstākļos, kas atšķiras no standartapstākļiem.

Aplūkotajā piemērā ΔH°_{298} un ΔG°_{298} atšķirīgās zīmes izskaidrojamas ar reakcijas gaitā pieaugošo gāzes molekulu skaitu un ar to saistīto entropijas palielināšanos. Tieši šī iemesla dēļ ir iespējama endotermiskās vara reducēšanās reakcijas patvaļīga norise.

3. piemērs. Aprēķināt līdzsvara konstanti reakcijai



Vispirms nosaka reakcijas ΔG°_{298} . Šajā nolūkā 8. tabulā atrod $\Delta G^{\circ}_{\text{raš}}$ vērtības 298 K temperatūrā NH₃ (-16,7 kJ/mol), HCl (-95,4 kJ/mol) un NH₄Cl (-203,7 kJ/mol) un šos lielumus summē:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -203,7 - (-16,7 - 95,4) = -91,6 \text{ kJ}$$

Aprēķināto ΔG°_{298} vērtību ievieto vienādojumā (sk. 192. lpp.)

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -5,69 \lg K_{298}$$

Iegūst

$$-91,6 = -5,69 \lg K_{298}$$

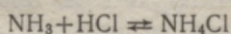
No šejienes

$$\lg K_{298} \approx 16$$

t. i.,

$$K_{298} = \frac{1}{[\text{NH}_3][\text{HCl}]} \approx 10^{16}$$

Aprēķinātās konstantes lielā skaitliskā vērtība rāda, ka standarttemperatūrā reakcijas



līdzsvars novirzīts stipri pa labi; citiem vārdiem, 25 °C temperatūrā amonija hlorīds ir stabils savienojums.

VII nodaļa

ŪDENS. ŠĶĪDUMI

ŪDENS

69. Ūdens dabā. Ūdens uz Zemes ir ļoti izplatīta viela. Gandrīz $\frac{3}{4}$ no zemeslodes virsmas pārklātas ar ūdeni, kas veido okeānus, jūras, upes un ezerus. Daudz ūdens atrodas atmosfērā gāzveida stāvoklī ūdens tvaika veidā, milzīgu sniega un ledus masu veidā ūdens cauru gadu klāj augstu kalnu virsotnes un polāros apgabalus. Arī Zemes dzīlēs ir ūdens, kurš piesātina augsni un dažādus iežus.

Dabā esošais ūdens nav pilnīgi tīrs. Vistīrākais ir lietus ūdens, bet arī tas satur nelielus daudzumus dažādu piemaisījumu, kas uzņemti no gaisa.

Piemaisījumu daudzums saldūdeņos parasti svārstās no 0,01 līdz 0,1% (masas procenti). Jūras ūdens satur 3,5% (masas procenti) izšķīdušu vielu, galvenokārt nātrija hlorīdu (vārāmo sāli).

Ūdeni ar lielu kalcija un magnija sāļu saturu sauc par cietu ūdeni atšķirībā no mīksta ūdens, piemēram, lietus ūdens. Cietā ūdenī ziepes maz puto, bet uz katlu sienām rodas katlakmens. Sīkāk par ūdens cietumu sk. 212. §.

Lai dabas ūdeni atbrīvotu no tajā suspendētām daļiņām, to filtrē caur kādu porainu vielu, piemēram, ogli, dedzinātu mālu utt. Lielu ūdens daudzumu filtrēšanai par filtriem lieto smiltis un granti. Filtri aiztur arī lielāko daļu baktēriju. Bez tam, lai dzeramo ūdeni dezinficētu, to hlorē. Pilnīgai ūdens sterilizācijai vajadzīgs ne vairāk kā 0,7 g hlora uz 1 t ūdens.

Ar filtrēšanu no ūdens var atdalīt tikai nešķīstošus piemaisījumus. No ūdenī izšķīdušām vielām var atbrīvoties, ūdeni pārtvaicējot (destilējot) vai izmantojot jonu apmaiņu (sk. 212. §).

Ūdenim ir ļoti svarīga nozīme augu, dzīvnieku un cilvēka dzīvē. Saskaņā ar mūsdienu uzskatiem dzīvības izcelšanās ir saistīta ar jūru. Ikvienā organismā ūdens ir tā vide, kurā norisinās ķīmiskie procesi, kas nodrošina organisma dzīvotspēju. Turklāt arī ūdens pats piedalās daudzās bioķīmiskajās reakcijās.

70. Ūdens fizikālās īpašības. Tīrs ūdens ir bezkrāsains, caurspīdīgs šķidrums. Ūdenim pārejot no cietā agregātstāvokļa šķidrā, tā blīvums nevis samazinās, kā tas ir vairākumam citu vielu, bet pieaug. Paaugstinot ūdens temperatūru no 0°C līdz 4°C, blīvuma palielināšanās turpinās. 4°C temperatūrā ūdenim ir vislielākais blīvums un, tikai sildīšanu turpinot, sākas blīvuma samazināšanās.

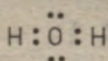
Ja, temperatūrai pazeminoties un ūdenim pārejot no šķidra stāvokļa cietā, ūdens blīvums mainītos tāpat kā lielum lielajam

vairumam šķidru vielu, tad, ziemai tuvojoties, dabisko ūdenskrātuļu augšējie slāņi atdzistu līdz 0°C temperatūrai un nogrimtu dibenā, atbrīvojot vietu siltākā ūdens slāņiem. Tā tas turpinātos tik ilgi, līdz visa ūdens masa būtu atdzisusi līdz 0°C temperatūrai. Izveidojies ledus nogrimtu ūdenskrātuves dibenā, un ūdens pakāpeniski sasaltu visā krātuves dziļumā. Šādos apstākļos daudzu dzīvības formu eksistence ūdenī kļuva neiespējama. Taču, tā kā vislielākais blīvums ūdenim ir 4°C temperatūrā, tad pēc šīs temperatūras sasniegšanas ūdens slāņu pārvietošanās izbeidzas un tālākā temperatūras pazemināšanās procesā atdzisušais ūdens slānis, kura blīvums ir mazāks, paliek virspusē, sasilst un tā pasargā zemākos ūdens slāņus no tālākas atdzišanas un sasaldēšanas.

Dabā norisošajos procesos liela nozīme ir arī ūdens neparasti lielajai siltumkapacitātei ($4,18 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$)*. Tāpēc naktīs, kā arī ziemai nomainot vasaru, ūdens atdziest lēnām, bet dienā, vai vasarai nomainot ziemu, tas tāpat lēnām sasilst, tādējādi darbodamies kā temperatūras regulētājs uz zemeslodes.

Tā kā ūdens, kas izveidojies, ledum kūstot, ieņem mazāku tilpumu nekā ledus, spiediena palielināšana pazemina ledus kušanas temperatūru. Tas izriet no Le Šateljē principa. Pieņemsim, ka ūdens un ledus atrodas līdzsvara stāvoklī 0°C temperatūrā. Spiedieni palielinot, sistēmas līdzsvars saskaņā ar Le Šateljē principu pārvietojas tās fāzes rašanās virzienā, kura dotajā temperatūrā ieņem mazāku tilpumu. Šajā gadījumā tā ir šķidrā fāze un tāpēc spiediena palielināšana 0°C temperatūrā izraisa ledus pārvēršanos šķidrumā, t. i., ledus kušanas temperatūra pazeminās.

Ūdens molekulām ir leņķveida forma. Molekulas sastāvā ietilpstošo atomu kodoli veido vienādsānu trīsstūri, kura pamatnē atrodas divi protoni, bet virsotnē — skābekļa atoma kodols. Starpkodolu attālumi $\text{O} - \text{H}$ aptuveni ir $0,1 \text{ nm}$, bet attālumi starp ūdeņraža atomu kodoliem ir aptuveni $0,15 \text{ nm}$. No astoņiem elektroniem, kas veido skābekļa atoma ārējo elektronu čaulu ūdens molekulā



divi elektronu pāri veido kovalentās $\text{O} - \text{H}$ saites, bet pārējie četri elektroni veido divus nedalītus elektronu pārus.

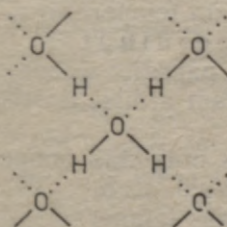
Kā jau norādīts 133. lappusē, skābekļa atoms ūdens molekulā atrodas sp^3 hibridizācijas stāvoklī. Tāpēc valenču veidotais leņķis HOH ($104,5^{\circ}$) maz atšķiras no tetraedra leņķa ($109,5^{\circ}$). $\text{O} - \text{H}$ saiti veidojošie elektroni novirzīti tuvāk elektronegatīvākajam skābekļa atomam. Tā rezultātā ūdeņraža atomi iegūst efektīvus pozitīvos lādiņus (71. att.), bet nedalītie elektronu pāri, kas atro-

* Salīdzinājumam minēsim dažu citu vielu īpatnējās siltumkapacitātes ($\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$): smiltis — $0,79$; kaļķakmens — $0,88$; nātrija hlorīds — $0,88$; glicērīns — $2,43$; etilspirts — $2,85$.

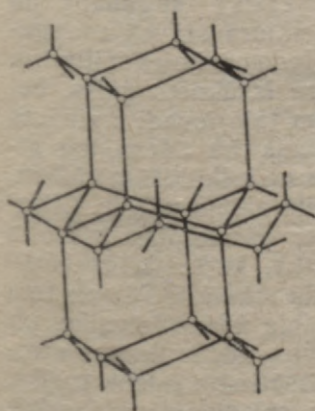
das uz sp^3 hibridizētajām orbitālēm, novirzīti attiecībā pret skābekļa atoma kodolu un veido divus negatīvus polus.

Ūdens tvaika molekulmasa ir 18, un tas atbilst ūdens vienkāršākajai formulai. Tomēr šķidra ūdens molekulmasa, ko nosaka, pētot tā šķīdumus citos šķīdinātajos (sk. 80. §), ir lielāka. Tas liecina, ka šķidrā ūdenī notiek vienkāršo molekulu asociācija, t. i., to apvienošanās komplicētākos veidojumos. Šos secinājumus apstiprina arī ūdens neparasti augstā kušanas un viršanas temperatūra (sk. 57. att. 148. lpp.). Kā jau minēts 47. §, ūdens molekulu asociāciju izraisa ūdeņraža saišu veidošanās starp molekulām.

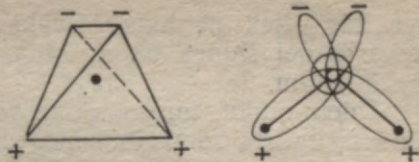
Cietā stāvoklī (ledus) katras ūdens molekulas skābekļa atoms piedalās divu ūdeņraža saišu veidošanā ar blakus esošām ūdens molekulām saskaņā ar šādu shēmu (ūdeņraža saites attēlotas ar punktiem):



Ledus telpiskās struktūras shēma parādīta 72. attēlā. Ūdeņraža saišu veidošanās nosaka tādu ūdens molekulu telpisko izvietojumu, ka tās saskaras cita ar citu ar saviem pretējiem poliem. Molekulas veido slāņus, pie tam katra molekula saistīta ar trim citām molekulām tajā pašā slānī un ar vienu molekulu blakus slānī. Ledus struktūra pieskaitāma pie visiridenākajām struktūrām, tajā eksistē tukšumi, kas pēc saviem izmēriem pārsniedz pašu ūdens molekulu izmērus.



72. att. Ledus struktūras shēma.



71. att. Ūdens molekulas uzbūves shēma.

Ledum kūstot, noārdās tikai daļa ūdeņraža saišu. Tāpēc temperatūrās, kas tuvas 0°C , šķidrā ūdenī atrodas gan ledus struktūras atliekas, gan arī atsevišķas molekulas. Šīs atsevišķās molekulas var izvietoties ledus struktūras tukšumos (dobumos) un tā

rezultātā tiek panākts blīvāks molekulu sakārtojums. Tieši šī iemesla dēļ šķidra ūdens blīvums ir lielāks un tilpums mazāks nekā ledum.

Ūdeni sildot, turpinās ūdeņraža saišu noārdīšanās, kas izraisa ūdens tilpuma samazināšanos un blīvuma palielināšanos. Temperatūras intervālā no 0°C līdz 4°C šis efekts pārsniedz siltuma izraisīto izplešanos, tāpēc ūdens blīvums turpina pieaugt. Tomēr, turpinot sildīt ūdeni augstāk par 4°C temperatūru, pārsvaru gūst molekulu siltumkustība, un ūdens blīvums sāk samazināties. Tāpēc 4°C temperatūrā ūdenim ir vislielākais blīvums.

Ūdeni sildot, daļa siltuma tiek patērēta ūdeņraža saišu noārdīšanai (ūdenim ūdeņraža saites saraušanas enerģija ir aptuveni 25 kJ/mol). Ar to izskaidrojama ūdens lielā siltumkapacitāte.

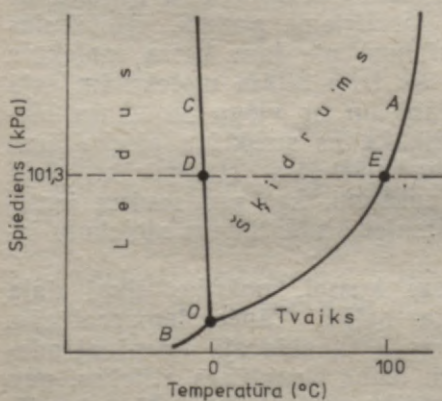
Ūdeņraža saites starp ūdens molekulām tiek pilnīgi sarautas, tikai ūdenim pārejot tvaika stāvoklī. 20°C temperatūrā šķidrā ūdenī saglabājas aptuveni puse ūdeņraža saišu.

71. Ūdens stāvokļa diagramma. Stāvokļa diagramma ir dažādu sistēmas stāvokli raksturojošu lielumu savstarpējās sakarības grafiskais attēlojums. Ķīmijā stāvokļa diagrammas izmanto ļoti plaši. Vienkomponenta sistēmām parasti lieto stāvokļa diagrammas, kas parāda sakarību starp spiedienu un temperatūru; tās sauc par stāvokļa diagrammām P - T koordinātās.

73. attēlā shematiski (neievērojot mērogu) parādīta ūdens stāvokļa diagramma. Katram diagrammas punktam atbilst noteiktas temperatūras un spiediena skaitliskās vērtības.

Diagrammā attēloti tie ūdens stāvokļi, kas noteiktās temperatūrās un noteiktos spiedienos ir termodinamiski stabili. Tā sastāv no trim līknēm, kas sadala visas iespējamās temperatūras un spiedienus trijos apgabalos, kuri atbilst ledum, šķidram ūdenim un ūdens tvaikam.

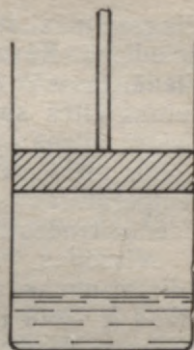
Aplūkosim katru līkni tuvāk. Līkne OA (73. att.) norobežo



73. att. Ūdens stāvokļa diagramma zemu spiedienu apgabalā.

ūdens tvaika apgabalu no ūdens šķidrā stāvokļa apgabala. Iedomāsimies cilindru, no kura izsūknēts gaiss, bet pēc tam tajā ievadīts zināms daudzums tīra ūdens, kas atbrīvots no izšķīdušām vielām, to skaitā arī no gāzēm. Cilindrā var pārvietoties virzulis (74. att.), kurš fiksēts kādā noteiktā stāvoklī. Pēc zināma laika daļa ūdens iztvaiko, un telpā virs ūdens līmeņa atrodas piesātināts ūdens tvaiks. Tvaika spiedienu var izmērīt un pārliicināties, ka laika gaitā spiediens nemainās, un

tas nav atkarīgs no virzuļa stāvokļa cilindrā. Ja visas sistēmas temperatūru paaugstina un no jauna izmēra piesātinātā tvaika spiedienu, izrādās, ka tas ir palielinājies. Atkārtojot šādus mērījumus dažādās temperatūrās, atrod piesātināta ūdens tvaika spiediena atkarību no temperatūras. Likne *OA* ir šīs sakarības grafiskais attēls, un tās punkti rāda temperatūras un spiediena skaitlisko vērtību pārus, kad šķidrāis ūdens un ūdens tvaiks atrodas līdzsvarā. Likni *OA* sauc par šķidrums-tvaika līdzsvara likni vai viršanas līkni. 9. tabulā (201. lpp.) uzrādīti piesātināta ūdens tvaika spiedienu dažādās temperatūrās.



74. att. Cilindrs ar ūdeni, kas atrodas līdzsvarā ar ūdens tvaiku.

Mēģināsim cilindrā izmainīt spiedienu tā, lai tas atšķirtos no sistēmas līdzsvara spiediena, piemēram, būtu mazāks par to. Lai to panāktu, atslogo virzuli un paceļ to. Pirmajā mirklī spiediens cilindrā tiešām samazinās, bet drīz līdzsvars atjaunojas, jo papildus iztvaiko zināms daudzums ūdens, un spiediens no jauna sasniedz līdzsvara vērtību. Tikai tad, kad viss ūdens ir iztvaikojis, iespējams iegūt spiedienu, kas ir mazāks par līdzsvara spiedienu. No teiktā izriet, ka visi punkti, kas stāvokļa diagrammā atrodas zem līknes *OA* vai pa labi no tās, atbilst tvaika apgabalam. Ja mēs gribētu iegūt spiedienu, kas dotajos apstākļos pārsniedz līdzsvara spiedienu, to varētu panākt tikai, nolaizot virzuli līdz ūdens līmenim. Citiem vārdiem, diagrammas punkti, kas atrodas virs līknes *OA* vai pa kreisi no tās, atbilst šķidrā stāvokļa apgabalam.

9. tabula

Piesātināta ūdens tvaika spiediens dažādās temperatūrās

Temperatūra (°C)	Piesātināta tvaika spiediens		Temperatūra (°C)	Piesātināta tvaika spiediens	
	kPa	mm Hg		kPa	mmHg
0	0,61	4,6	50	12,5	93,7
10	1,23	9,2	60	19,9	149
20	2,33	17,5	70	31,2	234
30	4,37	32,8	80	47,3	355
40	7,39	55,4	100	101,3	760

Cik tālu pa kreisi sniedzas šķidrā un tvaika stāvokļa apgabali? Atzīmē pa vienam punktam katrā no šiem apgabaliem un pārvietojas no tiem pa horizontāli virzienā pa kreisi. Šādai kustībai

diagrammās atbilst šķidrums vai tvaika atdzesēšana konstantā spiedienā. Kā zināms, ūdeni atdzesējot normālā atmosfēras spiedienā, tas sāk sasalt 0°C temperatūrā. Izdarot analogus mēģinājumus citos spiedienos, iegūst likni OC , kas diagrammā atdala šķidrā ūdens apgabalu no ledus apgabala. Šī cietā un šķidrā stāvokļa līdzsvara likne jeb kušanas likne rāda tos spiediena un temperatūras skaitlisko vērtību pārus, kad ledus un šķidrums ūdens atrodas līdzsvarā.

Virzoties pa horizontāli virzienā pa kreisi tvaika apgabala (diagrammas apakšējā daļā), līdzīgā veidā iegūst likni OB . Šī likne ir cietā un tvaika stāvokļa līdzsvara likne jeb sublimācijas likne. Tai atbilst tie spiediena un temperatūras skaitlisko vērtību pāri, kad līdzsvarā ir ledus un ūdens tvaiks.

Visas trīs liknes krustojas punktā O . Šī punkta koordinātas ir vienīgais temperatūras un spiediena skaitlisko vērtību pāris, kad līdzsvarā var atrasties visas trīs fāzes — ledus, šķidrums ūdens un ūdens tvaiks. Punktu O sauc par trīskāršo punktu.

Kušanas likne ir izpētīta līdz visai augstiem spiedieniem. Sajā apgabalā konstatētas vairākas ledus modifikācijas (diagrammā tās nav attēlotas).

Labajā pusē viršanas likne nobeidzas kritiskajā punktā. Sasniedzot temperatūru, kas atbilst šim punktam, — kritisko temperatūru — šķidrums un tvaika fizikālie parametri kļūst vienādi, t. i., izzūd atšķirība starp šķidro un tvaika stāvokli.

Kritiskās temperatūras pastāvēšanu 1860. gadā konstatēja D. Mendeļevs, pētot šķidrums īpašības. Viņš parādīja, ka temperatūrās, kas augstākas par kritisko temperatūru, viela nevar eksistēt šķidrā stāvoklī. Analogisku secinājumu 1869. gadā izdarīja arī T. Endrjūss, pētot gāzu īpašības.

Kritiskā temperatūra un kritiskais spiediens dažādām vielām ir atšķirīgi. Tā ūdenīradim $t_{\text{krit}} = -239,9^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{krit}} = 1,30 \text{ MPa}$, hloram $t_{\text{krit}} = 144^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{krit}} = 7,71 \text{ MPa}$, ūdenim $t_{\text{krit}} = 374,2^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{krit}} = 22,12 \text{ MPa}$.

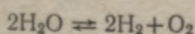
Viena no ūdens īpatnībām, kas atšķir to no citām vielām, ir ledus kušanas temperatūras pazemināšanās, pieaugot spiedienam (sk. 70. §). Šis fakts atspoguļojas arī stāvokļa diagrammā. Kušanas likne OC ūdens stāvokļa diagrammā iet virzienā uz augšu un pa kreisi, turpretī gandrīz visām citām vielām tā iet uz augšu un pa labi.

Pārvērtības, kas notiek ar ūdeni atmosfēras spiediena apstākļos, diagrammā atspoguļo punkti vai nogriežņi uz horizontāles, kas atbilst $101,3 \text{ kPa}$ (760 mm Hg) spiedienam. Tā ledus kušanai vai ūdens kristalizācijai atbilst punkts D (73. att.), ūdens viršanai — punkts E , ūdens sildīšanai vai atdzesēšanai — nogrieznis DE utt.

Stāvokļa diagrammas ir izpētītas daudzām vielām, kam ir zinātniska vai praktiska nozīme. Principā tās līdzīgas iepriekš aplūkotajai ūdens stāvokļa diagrammai. Taču dažādu vielu stāvokļa diagrammām var būt zināmas īpat-

nības. Tā, piemēram, pazīstamas vielas, kuru trīskāršajam punktam atbilst spiediens, kas augstāks nekā normālais atmosfēras spiediens. Šādā gadījumā kristālu sildīšana atmosfēras spiedienā izraisa nevis vielas kušanu, bet gan sublimāciju, t. i., cietās fāzes tiešu pāreju tvaika fāzē.

72. Ūdens ķīmiskās īpašības. Vispirms jāatzīmē ūdens molekulu lielā termiskā stabilitāte. Tomēr temperatūrās, kas augstākas par 1000 °C, ūdens tvaiks sāk disociēt par ūdeņradi un skābekli:



Vielas sadalīšanos karsējot sauc par termisko disociāciju. Ūdens termiskā disociācija noris ar siltuma uzņemšanu. Tā pēc saskaņā ar Le Šateljē principu — jo augstāka temperatūra, jo lielākā mērā noris ūdens sadalīšanās. Tomēr pat 2000 °C temperatūrā ūdens termiskās disociācijas pakāpe nepārsniedz 2%, t. i., līdzsvars starp ūdens tvaiku un tā disociācijas produktiem — ūdeņradi un skābekli joprojām paliek novirzīts ūdens rašanās reakcijas virzienā. Atdzesējot ūdens tvaiku līdz temperatūrai, kas zemāka par 1000 °C, līdzsvars praktiski pilnīgi pārvietojas ūdens rašanās reakcijas virzienā.

Lai noteiktu vielas termiskās disociācijas pakāpi, lieto dažādas metodes. Viena no tām pamatojas uz tā saukto «līdzsvara iesaldēšanu». Ja augstās temperatūrās izveidojušos disociācijas produktus ātri atdzesē, tad līdzsvars uzreiz nespēj pārvietoties, bet vēlāk tas vairs nepārvietojas tāpēc, ka reakcijas ātrums zemās temperatūrās ir ļoti mazs. Tādējādi starp vielām saglabājas tāda attiecība, kāda starp tām bija augstākajā temperatūrā. Šo attiecību var noteikt, izdarot vielu maisījuma analīzi.

Ūdens ir visai reaģētspējīga viela. Daudzu metālu un nemetālu oksīdi savienojas ar ūdeni, veidojot bāzes un skābes; vairāki sāļi ar ūdeni veido kristālhidrātus (sk. 75. §); aktīvākie metāli reaģē ar ūdeni, izdalot ūdeņradi.

Ūdenim piemīt arī katalītiskas īpašības. Bezniecīga ūdens daudzuma klātienē nenotiek vairākas parastas reakcijas, piemēram, hlors nereaģē ar metāliem, fluorūdeņradis nereaģē ar stiklu, nātrijs gaisā neoksidējas.

Ūdens spēj veidot savienojumus ar daudzām vielām, kuras parastajos apstākļos ir gāzveida stāvoklī un kuru ķīmiskā aktivitāte nav liela. Šādu savienojumu piemēri ir $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Tādi savienojumi veidojas, gāzes molekulām piepildot starpmolekulāros tukšumus ūdens struktūrā, un tos sauc par ieslēguma savienojumiem jeb klatrātiem. Klatrāti ir nestabili savienojumi, kas var eksistēt tikai samērā zemās temperatūrās.

Smagais ūdens. Elektrolizējot parasto ūdeni, kurā kopā ar H_2O molekulām ir arī neliels daudzums D_2O molekulu, kas veidojušas no ūdeņraža smagā izotopa, sadalās galvenokārt H_2O molekulas. Tāpēc ilgstošā ūdens elektrolizē atlikums pamazām bagātinās ar D_2O molekulām. No tāda atlikuma pēc daudzām

atkārtotām elektrolīzēm 1933. gadā pirmo reizi izdevās izdalīt nelielu daudzumu ūdens, kurā D₂O molekulu saturs gandrīz sasniedza 100% un kuru nosauca par smago ūdeni.

Smagais ūdens pēc savām īpašībām ievērojami atšķiras no parastā ūdens (10. tab.). Ķīmiskās reakcijas ar smago ūdeni noris lēnāk nekā ar parasto ūdeni. Smago ūdeni lieto par neitronu palēninātāju kodolreaktoros.

10. tabula

Dažas parastā un smagā ūdens konstantes

Konstante	H ₂ O	D ₂ O
Molekulmasa	18	20
Sasalšanas temperatūra (°C)	0	3,8
Viršanas temperatūra (°C)	100	101,4
Blīvums 20 °C temperatūrā (g/cm ³)	0,9982	1,1050
Maksimālā blīvuma temperatūra (°C)	4	11,6

ŠĶĪDUMI

Šķīdumiem ir svarīga nozīme dzīvības procesos un cilvēka praktiskajā darbā. Tā, piemēram, barības asimilācijas procesi cilvēka un dzīvnieku organismos saistīti ar barības vielu pāriešanu šķīdumos. Visi svarīgākie fizioloģiskie šķīdumi (asinis, limfa utt.) ir šķīdumi. Ražošanas nozares, kuru pamatā ir ķīmiskie procesi, parasti saistītas ar šķīdumu izmantošanu.

73. Šķīdumu raksturojums. Šķīšanas process. Par šķīdumu sauc cietu vai šķīdru homogēnu sistēmu, kas sastāv no diviem vai vairākiem komponentiem (sastāvdaļām), kuru attiecības var mainīties diezgan plašās robežās. Vissvarīgākie ir šķīdrie šķīdumi, kuri arī aplūkoti šajā nodaļumā.

Ikviens šķīdums sastāv no izšķīdinātām vielām un šķīdinātāja, t. i., vides, kurā šīs vielas vienmērīgi sadalītas atsevišķu molekulu vai jonu veidā. Parasti par šķīdinātāju uzskata to komponentu, kuram tīrā veidā ir tāds pats agregātstāvoklis kā iegūtajam šķīdumam (piemēram, sāļu ūdens šķīdumos šķīdinātājs, protams, ir ūdens). Ja turpretī abi komponenti līdz šķīdināšanai atradušies vienādā agregātstāvoklī (piemēram, spirts un ūdens), tad par šķīdinātāju uzskata to komponentu, kurš ir pārākumā.

Šķīdumu homogenitāte tuvina tos ķīmiskajiem savienojumiem. Siltuma izdalīšanās, dažas vielas šķīdinot, arī norāda uz zināmu savstarpēju ķīmisko iedarbību starp šķīdinātāju un šķīdināmo vielu. Šķīdumi atšķiras no ķīmiskajiem savienojumiem ar to, ka šķīduma sastāvs var mainīties plašās robežās. Turklāt šķīduma īpašībās var konstatēt daudzas atsevišķo komponentu īpašības, turpretī ķīmiskajos savienojumos tas tā nav. Sastāva mainīgums

tuvina šķīdumus mehāniskajiem maisījumiem, tomēr no šiem maisījumiem šķīdumi krasi atšķiras ar savu homogenitāti. Tādējādi šķīdumi ieņem starpstāvokli starp mehāniskajiem maisījumiem un ķīmiskajiem savienojumiem.

Kristāla šķīšana šķīdumos norisinās šādā veidā. Kad kristālu ieliek šķīdumā, kurā tas var šķīst, no tā virsmas atraujas atsevišķas molekulas. Difūzijas (sk. 214. lpp.) dēļ tās vienmērīgi sadalās pa visu šķīdinātāja tilpumu. Atsevišķu molekulu atrašanās no cietas vielas virsmas notiek šo molekulu pašsvārstību dēļ un arī tāpēc, ka šķīdinātāja molekulas pievelk šīs molekulas. Šim procesam būtu jāturpinās līdz jebkura cietas vielas daudzuma pilnīgai izšķīšanai, ja vienlaikus nenotiktu pretējs process — kristalizācija. Šķīdumā pārgājušās molekulas atsitas pret vēl neizšķīdušās vielas virsmu, tiek no jauna pievilktas un iekļaujas kristālu sastāvā. Protams, molekulu kristalizācija no šķīduma notiek jo ātrāk, jo lielāka šķīduma koncentrācija. Tā kā, vielai šķīstot, šķīduma koncentrācija arvien palielinās, tad beidzot pienāk tāds moments, kad šķīšanas ātrums kļūst vienāds ar kristalizācijas ātrumu. Tad iestājas dinamiskais līdzsvars, kad laika vienībā tikpat daudz molekulu pāriet šķīdumā, cik to izdalās no šķīduma. Šķīdumu, kas atrodas līdzsvarā ar šķīstošo vielu, sauc par piesātinātu šķīdumu.

74. Šķīdumu koncentrācija. Piesātinātus šķīdumus izmanto samērā reti. Vairāk lieto nepiesātinātus šķīdumus, t. i., šķīdumus, kuros izšķīdinātās vielas koncentrācija mazāka nekā piesātinātos šķīdumos.

Par šķīduma koncentrāciju sauc izšķīdinātās vielas daudzumu, kas atrodas noteiktā šķīduma vai šķīdinātāja daudzumā. Šķīdumus ar lielu izšķīdinātās vielas koncentrāciju sauc par koncentrētiem šķīdumiem, bet ar mazu koncentrāciju — par atšķaidītiem šķīdumiem.

Šķīdumu koncentrāciju var izteikt dažādi. Ķīmijas praksē visbiežāk lieto šādas koncentrācijas izteiksmes veidus.

1. *Izšķīdinātās vielas masas vienību (piemēram, gramu) skaits, kas atrodas 100 masas vienībās (piemēram, 100 gramos) šķīduma* — procentuālā koncentrācija pēc masas. Piemēram, 15% nātrija hlorīda šķīdums ir tāds šķīdums, kur 100 g šķīduma ir 15 g NaCl un 85 g ūdens.

2. *Izšķīdinātās vielas molu skaits vienā litrā šķīduma.* Tādā veidā izteiktu koncentrāciju sauc par molāro koncentrāciju jeb molaritāti un apzīmē ar burtu *M*. Piemēram, 2M H₂SO₄ apzīmē divmolāru sērskābes šķīdumu, kur vienā litrā šķīduma ir divi moli H₂SO₄ (masa 196 g).

3. *Izšķīdinātās vielas ekvivalentu molu skaits vienā litrā šķīduma.* Tādā veidā izteiktu koncentrāciju sauc par normālo koncentrāciju jeb normalitāti un apzīmē ar burtu *n*. Tā 2n H₂SO₄ apzīmē divnormālu sērskābes šķīdumu, kur vienā litrā šķīduma ir divi moli H₂SO₄ ekvivalentu (masa 98 g).

4. *Izšķīdinātās vielas molu skaits 1000 gramos šķīdinātāja.* Tādā veidā izteiktu koncentrāciju sauc par molālo koncentrāciju jeb molalitāti un apzīmē ar burtu m . Tā $2m$ H_2SO_4 apzīmē divmolālu sērskābes šķīdumu, kur 1000 gramos ūdens izšķīdināti divi moli H_2SO_4 . Šķīduma molālā koncentrācija atšķirībā no molārās koncentrācijas nemainās, mainoties šķīduma temperatūrai.

5. *Dotās vielas molu skaita attiecība pret visu šķīdumā esošo vielu molu kopskaitu.* Tā izteiktu koncentrāciju sauc par dotās vielas molu daļu un šķīdinātājam to parasti apzīmē ar N_1 , bet izšķīdinātajām vielām — ar N_2, N_3 utt. Ja viena viela šķīdināta otrā vielā, izšķīdinātās vielas molu daļa N_2 aprēķināma pēc formulas

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

kur n_1 un n_2 — šķīdinātāja un izšķīdinātās vielas molu skaits.

Lietojot normālus šķīdumus, viegli iepriekš aprēķināt, kādās tilpumu attiecībās šķīdumi jāsamaisa, lai izšķīdinātās vielas izreaģētu bez atlikuma. Pieņemsim, ka savā starpā reaģē vielas 1 šķīduma V_1 litri, kuras normālā koncentrācija n_1 , ar vielas 2 šķīduma V_2 litriem, kura normalitāte n_2 . Tas nozīmē, ka savā starpā reaģēja $n_1 V_1$ ekvivalentu vielas 1 ar $n_2 V_2$ ekvivalentiem vielas 2. Tā kā vielas reaģē ekvivalentās attiecībās, tad

$$V_1 n_1 = V_2 n_2$$

vai

$$V_1 : V_2 = n_2 : n_1$$

Tādējādi *reaģējošo vielu šķīdumu tilpumi ir apgriezti proporcionāli to normalitātēm.*

Pamatojoties uz šo sakarību, var ne tikai aprēķināt reakcijai vajadzīgos šķīdumu tilpumus, bet arī otrādi — pēc reakcijā patērēto šķīdumu tilpumiem aprēķināt to koncentrācijas.

1. piemērs. Cik mililitru $0,3$ n nātrija hlorīda šķīduma jāpielej pie 150 ml $0,16$ n sudraba nitrāta šķīduma, lai izgulsnētu visu šķīdumā esošo sudrabu sudraba hlorīda veidā?

Ievietojot iepriekš dotajā vienādojumā uzdevumā dotos lielumus, iegūst, ka

$$\frac{150}{V_2} = \frac{0,3}{0,16}$$

no kurienes

$$V_2 = \frac{0,16 \cdot 150}{0,3} = 80 \text{ ml}$$

2. piemērs. Lai neitralizētu 40 ml sērskābes šķīduma, patērēti 24 ml $0,2$ n hidroksīda šķīduma. Noteikt sērskābes šķīduma normalitāti.

Apzīmē sērskābes šķīduma nezināmo normalitāti ar x un sastāda proporciju:

$$40:24=0,2:x$$

no kurienes

$$x = \frac{24 \cdot 0,2}{40} = 0,12 n$$

75. Hidrāti un kristālhidrāti. Kristālisku vielu šķīšana šķīdumos pa lielākajai daļai notiek ar siltuma uzņemšanu. Tomēr, šķīdinot ūdenī nātrija hidroksīdu, kālija karbonātu, bezūdens vara (II) sulfātu un daudzas citas vielas, novērojama manāma šķīduma temperatūras paaugstināšanās. Tāpat siltums izdalās, šķīstot ūdenī dažām šķīdām vielām un visām gāzēm.

Siltuma daudzumu, kas tiek uzņemts vai izdalās, šķīstot vienam molam vielas, sauc par šīs vielas šķīšanas siltumu.

Šķīšanas siltumam ir negatīva zīme, ja šķīstot siltums tiek uzņemts, un pozitīva —, ja siltums izdalās. Piemēram, amonija nitrāta šķīšanas siltums ir $-26,4$ kJ/mol, bet kālija hidroksīda šķīšanas siltums $+55,6$ kJ/mol utt.*

Šķīšanas process saistīts ar sistēmas entropijas ievērojamu pieaugumu, jo vienas vielas daļiņu vienmērīga sadalīšanās otrā vielā krasi palielina sistēmas mikrostāvokļu skaitu. Tāpēc šķīšanas procesā sistēmas Gībsa enerģijas izmaiņa ir negatīva, un process norisinās patvaļīgi, lai gan, šķīstot lielākajai daļai kristālisku vielu, siltums tiek uzņemts.

Kristāliem šķīstot, noārdās kristālrežģis, bet tas saistīts ar enerģijas patēriņu. Tādēļ šķīšanai būtu jānotiek ar siltuma uzņemšanu. Ja tomēr dažos gadījumos novērojams pretējs efekts, tad tas rāda, ka vienlaikus ar šķīšanu notiek kaut kāda savstarpēja iedarbība starp šķīdinātāju un šķīdināmo vielu, kurā siltuma veidā izdalās vairāk enerģijas, nekā tiek patērēts kristālrežģa noārdīšanai.

Patiešām, tagad konstatēts, ka daudzu vielu šķīšanas procesā molekulas (vai joni) saistās ar šķīdinātāja molekulām, veidojot īpašus savienojumus — solvātus (no latīņu valodas vārda *solvere* — izšķīdināt). Šo procesu sauc par solvatāciju. Konkrētā gadījumā, kad šķīdinātājs ir ūdens, šos savienojumus sauc par hidrātiem, bet pašu hidrātu rašanās procesu — par hidratāciju.

Atkarībā no izšķīdinātās vielas dabas solvātu veidošanās var norisēt dažādi. Tā, piemēram, šķīdinot vielas, kurām raksturīga jonu struktūra, šķīdinātāja molekulas jona tuvumā notur elektro-

* Šķīšanas siltumu vērtība nedaudz mainās atkarībā no ņemtā šķīdinātāja daudzuma un temperatūras, kādā notiek šķīšana. Minētie skaitļi attiecināmi uz $18 \dots 20^\circ\text{C}$ temperatūru un vielas šķīšanu lielā ūdens daudzumā (1 mols šķīdināmās vielas 200...800 molos ūdens).

statiskie pievilksnās spēki. Šajā gadījumā runā par jonu un dipolu mijiedarbību. Bez tam iespējama arī donorakceptorā mijiedarbība. Izšķīdinātās vielas joni parasti ir elektronu pāru akceptori, bet šķīdinātāja molekulas — elektronu pāru donori. Protams, šādā mijiedarbībā var piedalīties tikai tādu šķīdinātāju molekulas, kurām ir nedalīti elektronu pāri (piemēram, ūdens, amonjaks). Donorakceptorās mijiedarbības rezultātā izveidojušies hidrāti ir īpašs komplekso savienojumu veids — akvokompleksi. Kompleksie savienojumi aplūkoti XVIII nodaļā, bet par akvokompleksiem sk. 554. lappusē.

Šķīdinot vielas, kurām ir molekulāra struktūra, solvāti veidojas dipola-dipola mijiedarbības rezultātā. Izšķīdinātās vielas dipoli var būt pastāvīgi (vielām ar polārām molekulām) vai inducēti (vielām ar nepolārām molekulām).

Pieņemumu par hidrātu pastāvēšanu ūdens šķīdumos izteica un pamatoja pagājušā gadsimta 80. gados D. Mendeļejevs; viņš uzskatīja, ka šķīšanas process ir ne tikai fizikāls, bet arī ķīmisks process; viela, kura šķīst ūdenī, var veidot ar to savienojumus. Par to liecina vispirms jau šķīšanas siltuma pētījumi.

Šķīšanas procesa ķīmisko raksturu apstiprina arī fakts, ka daudzas vielas no ūdens šķīdumiem izdalās kristālu veidā, kuri satur tā saukto kristalizācijas ūdeni (sk. turpmāk), pie tam uz katru izšķīdinātās vielas molekulu ir noteikts ūdens molekulu skaits. «Tas dod iemeslu pieņemt,» rakstīja D. Mendeļejevs, «ka arī pašos šķīdumos ir tādi paši vai tiem līdzīgi izšķīdušo vielu savienojumi ar šķīdinātāju, tikai šķidrā (un pa daļai sadalītā) veidā.»

Hidrāti parasti ir nestabili savienojumi, kas daudzos gadījumos sadalās, jau šķīdumus iztvaicējot. Taču dažreiz hidrāti ir tik stabili, ka, izšķīdinātājai vielai izdaloties no šķīduma, ūdens molekulas iekļaujas tās kristālu sastāvā. Vielas, kuru kristālu sastāvā ietilpst ūdens molekulas, sauc par kristālhidrātiem, bet tajās esošo ūdeni — par kristalizācijas ūdeni.

Kristālhidrātu sastāvu pieņemts attēlot ar formulām, kuras parāda, cik kristalizācijas ūdens satur kristālhidrāts. Piemēram, vara (II) sulfāta kristālhidrātu (vara vitriolu), kas uz vienu molu CuSO_4 satur piecus molus ūdens, attēlo ar formulu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; nātrija sulfāta (glaubersāls) kristālhidrātu attēlo ar formulu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Saitei starp vielu un kristalizācijas ūdeni kristālhidrātos ir ļoti dažāds stiprums. Daudzi kristālhidrāti zaudē kristalizācijas ūdeni jau istabas temperatūrā. Tā, piemēram, sodas caurspīdīgie kristāli ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ļoti viegli dēdē, t. i., zaudējot kristalizācijas ūdeni, kļūst blāvi un pamazām sairst pulverī. Citu kristālhidrātu atūdeņošanai nepieciešama diezgan stipra sildīšana.

Hidrātu veidošanās process notiek ar siltuma izdalīšanos. Izšķīdinot vielu, no kuras rodas hidrāts, kopējais siltumefekts sumējas no šķīšanas un hidratācijas siltumefektiem. Tā kā pirmais

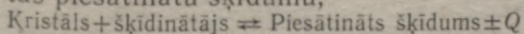
no šiem procesiem ir endotermisks, bet otrs — eksotermisks, tad šķīšanas procesa kopējais siltumefekts vienāds ar atsevišķo procesu siltumefektu algebrisko summu, un var būt kā pozitīvs, tā arī negatīvs.

76. Šķīdība. Par šķīdību sauc vielas spēju izšķīst kādā šķīdinātājā. *Vielas šķīdības mērs attiecīgajos apstākļos ir tās piesātināta šķīduma koncentrācija.* Tāpēc skaitliski šķīdību var izteikt tāpat kā koncentrāciju, piemēram, ar izšķīdinātās vielas un piesātinātā šķīduma masu procentuālo attiecību vai ar izšķīdinātās vielas molu skaitu 1 litrā piesātināta šķīduma. Ļoti bieži šķīdību izsaka arī ar bezūdens vielas masas vienību skaitu, kura dotajos apstākļos veido piesātinātu šķīdumu ar 100 masas vienībām šķīdinātāja. Dažreiz šādā veidā izteiktu šķīdību sauc par šķīdības koeficientu.

Dažādu vielu šķīdība ūdenī mainās plašā intervālā. Ja 100 gramos ūdens izšķīst vairāk nekā 10 g vielas, tad vielu sauc par labi šķīstošu, ja izšķīst mazāk nekā 1 g vielas, — tad par mazšķīstošu, un visbeidzot, ja šķīdumā pāriet mazāk nekā 0,01 g vielas, tad vielu uzskata par praktiski nešķīstošu.

Pagaidām vēl nav noskaidroti principi, kas ļautu paredzēt vielas šķīdību. Parasti tomēr vielas, kuru molekulas ir polāras vai kuru molekulās ir jonu saites, labāk šķīst polāros šķīdinātajos (ūdenī, spirtos, šķīdrā amonjakā), bet nepolāras vielas labāk šķīst nepolāros šķīdinātajos (benzolā, sērogleklī).

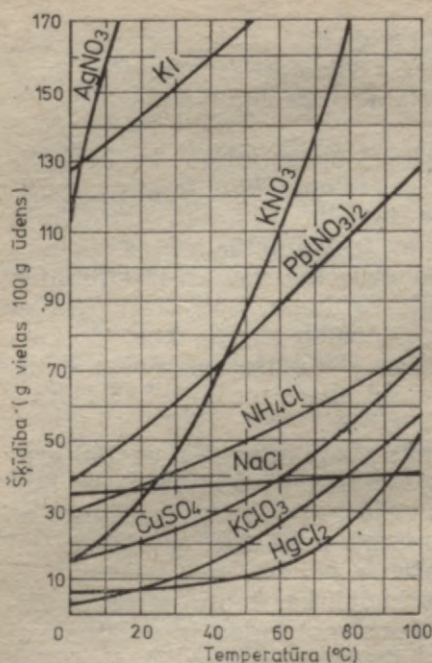
Vairums cietu vielu šķīst, uzņemot siltumu. Tas izskaidrojams ar ievērojamo enerģijas patēriņu, kurš nepieciešams cietu vielu kristālrežģa noārdīšanai un kuru pilnībā nespēj kompensēt hidratu (solvātu) veidošanās procesā izdalītā enerģija. Piemērojot Le Sateljē principu līdzsvara stāvoklim starp vielu kristāliskā stāvoklī un tās piesātinātu šķīdumu,



var secināt, ka tajos gadījumos, kad vielas šķīšana notiek ar enerģijas uzņemšanu, temperatūras paaugstināšana palielina tās šķīdību. Ja turpretī hidratācijas (solvatācijas) enerģija ir pietiekami liela, lai šķīduma veidošanās būtu saistīta ar enerģijas izdalīšanos, tad šķīdība, temperatūru paaugstinot, samazinās. To novēro, piemēram, šķīdinot ūdenī hidroksīdus, kā arī daudzus litija, magnija un alumīnija sāļus.

Šķīdības atkarību no temperatūras ļoti ērti attēlot grafiski ar tā sauktajām šķīdības līknēm. Šķīdības līknes iegūst, atliekot uz horizontālās ass temperatūru, bet uz vertikālās ass — vielas šķīdību atbilstošajā temperatūrā.

75. attēlā parādītas dažas raksturīgas šķīdības līknes. Krasi augšup ejošās kālija nitrāta, svina(II) nitrāta un sudraba(I) nitrāta šķīdības līknes rāda, ka, temperatūrai paaugstinoties, šo vielu šķīdība strauji palielinās. Turpretī nātrija hlorīda šķīdība, temperatūrai paaugstinoties, pieaug tikai nedaudz, par to liecina gan drīz horizontāla šķīdības līkne. Komplicētāka ir nātrija sulfāta



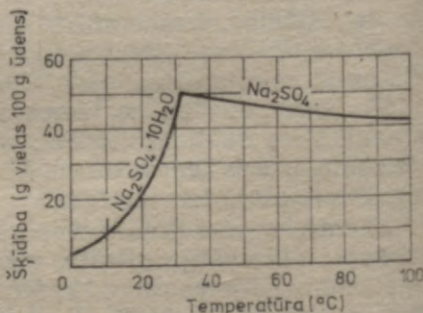
75. att. Dažu sāļu šķīdība ūdenī atkarībā no temperatūras.

Arī šķīdumi var izšķīst citos šķīdumos. Daži šķīdumi neierobežoti šķīst viens otrā, t. i., tie sajaucas viens ar otru jebkurās proporcijās, piemēram, spirts ar ūdeni; daži turpretī šķīst viens otrā tikai līdz zināmai robežai. Tā, sajaucot ēteri ar ūdeni, veidojas divi slāņi — augšējais slānis ir piesātināts ūdens šķīdums ēteri, bet apakšējais — piesātināts ētera šķīdums ūdenī. Lielākajā daļā līdzīgu gadījumu, temperatūrai paaugstinoties, šķīdumu savstarpējā šķīdība palielinās tik ilgi, kamēr sasniegta temperatūra, kurā abi šķīdumi sajaucas jebkurās attiecībās.

Temperatūru, kuru sasniežot šķīdumu savstarpēji ierobežotā šķīdība pāriet neierobežotā šķīdībā, sauc par šķīšanas kritisko temperatūru. Tā temperatūrā, kas zemāka par $66,4^{\circ}\text{C}$, fenols ierobežoti šķīst ūdenī un ūdens ierobežoti šķīst fenolā. $66,4^{\circ}\text{C}$ temperatūra ir sistēmas ūdens-fenols šķīšanas kritiskā tempe-

šķīdības likne (76. att.). Līdz 32°C temperatūrai šī likne strauji virzās uz augšu, tādējādi norādot uz šķīdības strauju pieaugšanu. 32°C temperatūrā liknē novērojams ass lūzums, bet pēc tam tā iet nedaudz uz leju. Tātad vislielākā šķīdība nātrija sulfātam ir 32°C temperatūrā. Maksimums nātrija sulfāta šķīdības liknē liecina, ka temperatūrā, kas zemāka par 32°C , ar piesātināto šķīdumu līdzsvarā atrodas kristālhidrāts $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kura šķīšana saistīta ar siltuma uzņemšanu, bet augstākās temperatūrās līdzsvarā ar piesātināto šķīdumu atrodas bezūdens sāls Na_2SO_4 , kas šķīst ar siltuma izdalīšanos.

Cietas vielas šķīdinot ūdenī, sistēmas tilpums parasti mainās maz. Tāpēc cietu vielu šķīdība praktiski nav atkarīga no spiediena.



76. att. Nātrija sulfāta šķīdība ūdenī atkarībā no temperatūras.

ratūra —, sākot ar šo temperatūru, abi šķidrums neierobežoti šķīst viens otrā.

Tāpat kā šķīstot cietām vielām, arī šķidrums savstarpējā šķīdība parasti nav saistīta ar ievērojamu tilpuma maiņu. Tāpēc šķidrums savstarpējā šķīdība maz atkarīga no spiediena un ievērojami palielinās tikai ļoti augstā spiedienā (vairāki tūkstoši atmosfēru).

Ja sistēmā, kuru veido divi savstarpēji nešķīstoši šķidrums, ievada trešo vielu, kas šķīst abos šajos šķīdumos, tad ievadītā viela sadalās starp abiem šķīdumiem proporcionāli tās šķīdībai katrā no tiem. No šejienes izriet *sadalījuma likums*, saskaņā ar kuru *viela, kas šķīst divos savstarpēji nešķīstošos šķīdinātājos, sadalās starp tiem tā, ka tās koncentrāciju attiecība šajos šķīdinātājos pastāvīgā temperatūrā ir konstants lielums, kas nav atkarīgs no izšķīdinātās vielas kopējā daudzuma.*

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

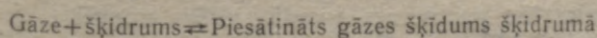
Šajā vienādojumā C_1 un C_2 — izšķīdinātās vielas koncentrācija pirmajā un otrajā šķīdinātājā; K — sadalījuma koeficients.

Tā, piemēram, sadalījuma koeficients joda sadalījumam starp ūdeni un hloroformu ir 130. Ja joda šķīdumam ūdenī pielej hloroformu, kas ar ūdeni praktiski nejauca, iegūto sistēmu sakrata un ļauj šķīdumiem noslāņoties, tad pēc līdzsvara iestāšanās joda koncentrācija hloroformā ir 130 reizes lielāka nekā ūdenī neatkarīgi no tā, cik daudz joda vispār ūdenī izšķīdināts. Tādā veidā ar hloroformu iespējams izvilkēt (*ekstrahēt*) lielāko daļu no ūdenī izšķīdinātā joda. Tādu uz sadalījuma likuma dibinātu izšķīdinātās vielas izvilkšanas paņēmieni no šķīduma ar citu šķīdinātāju, kas ar pirmo šķīdinātāju nejauca, sauc par *ekstrakciju*, un to plaši izmanto laboratorijās un ķīmiskajā rūpniecībā.

Gāzu šķīšana ūdenī ir eksotermisks process. Tāpēc gāzu šķīdība, temperatūru paaugstinot, samazinās. Ja siltā istabā atslāņ glāzi ar aukstu ūdeni, tad glāzes iekšējās sienas pārklājas ar gāzes burbuliņiem — tas ir ūdenī izšķīdušais gaiss, kas izdalās, ūdenim sasilstot. Ūdeni vārot, to var atbrīvot no visa tajā izšķīdušā gaisa.

Tomēr gāzu šķīšana organiskos šķīdumos bieži vien saistīta ar siltuma uzņemšanu. Tādos gadījumos, temperatūrai paaugstinoties, gāzu šķīdība palielinās.

Šķīdinot gāzi šķīdumā, iestājas līdzsvars:



Sistēmas kopējais tilpums šajā procesā ievērojami samazinās. Tātad spiediena palielināšana novirza līdzsvaru pa labi, t. i., palielina gāzes šķīdību.

Pie tāda paša secinājuma nonāk, ievērojot līdzsvara dinamisko raksturu, kurš pastāv starp gāzi un tās šķīdumu šķīdumā. Gāzes molekulas, kas atrodas virs šķīduma slēgtā traukā, bombardē šķīduma virsmu un šķīst tajā ar ātrumu, kas proporcionāls gāzes koncentrācijai. Šķīdumā iekļuvušās gāzes molekulas savukārt laiku pa laiku no šķīduma iekšienes triecas pret šķīduma virsmu un izlido ārā. Šķīšanas rezultātā pieaugot izšķīdušo molekulu koncentrācijai, to izdalīšanās ātrums, t. i., molekulu skaits, kuras laika vienībā izlido no šķīduma, arī palielinās, līdz beidzot kļūst vienāds ar šķīšanas ātrumu. Tad iestājas līdzsvara stāvoklis, t. i., šķīdums kļūst piesātināts ar gāzi.

Ja tagad palielina gāzes spiedienu, piemēram, divas reizes, tad tikpat reižu palielinās gāzes molekulu koncentrācija virs šķīduma, tātad arī gāzes šķīšanas ātrums. Līdzsvars tiek izjaukts. Lai jaunā spiediena apstākļos atkal iestātos līdzsvars, izšķīdušo molekulu koncentrācijai acīmredzot arī jāpalielinās divreiz.

Tādā veidā nonāk pie slēdziena, kas pazīstams ar nosaukumu Henri likums.

Gāzes masa, kas konstantā temperatūrā izšķīst dotajā šķīduma tilpumā, ir tieši proporcionāla gāzes parciālajam spiedienam.

Henri likumu izsaka vienādojums

$$C = kp$$

kur C — gāzes masas koncentrācija piesātinātā šķīdumā; p — parciālais spiediens; k — proporcionalitātes koeficients, ko sauc par Henri konstanti vai Henri koeficientu.

Atzīmēsim kādu svarīgu secinājumu, kas izriet no Henri likuma. Pieņemsim, ka kādā šķīduma tilpumā dotajā spiedienā izšķīst viens tilpums gāzes, kura masa ir m gramī. Nemainot temperatūru, palielina spiedienu n reizes. No vienas puses, gāzes tilpums atbilstoši Boila—Mariota likumam samazinās n reizes, bet gāzes masa tilpuma vienībā pieaug n reizes un kļūst vienāda ar nm gramīem. No otras puses, saskaņā ar Henri likumu gāzes masa, kas izšķīst noteiktā šķīduma tilpumā, arī palielinās n reizes, t. i., tā arī kļūst vienāda ar nm gramīem. Citiem vārdiem, dotajā šķīduma tilpumā tāpat kā iepriekš ir izšķīdis viens tilpums gāzes.

Tātad gāzes tilpums, kas konstantā temperatūrā izšķīst noteiktā šķīduma tilpumā, nav atkarīgs no gāzes parciālā spiediena. Tieši tādēļ gāzu šķīdību parasti izsaka nevis gramos, bet mililitros, uzrādot gāzes tilpumu, kas izšķīst 100 ml šķīdinātāja.

Dažu gāzu šķīdība ūdenī 0°C un 20°C temperatūrā parādīta 11. tabulā.

Ja virs šķīduma atrodas vairāku gāzu maisījums, tad katras gāzes šķīdību nosaka tās parciālais spiediens. Šis apstāklis jāievēro, aprēķinot gāzu šķīdību, ja tās atrodas maisījumā ar citām gāzēm.

Gāzes pakļaujas Henri likumam tikai ne sevišķi augsta spiediena apstākļos, turklāt tikai tajos gadījumos, kad tās ķīmiski ne-

Gāzu šķīdība ūdenī

Gāze	Gāzes šķīdība 100 ml ūdens (ml)		Gāze	Gāzes šķīdība 100 ml ūdens (ml)	
	0 °C tempe- ratūrā	20 °C tempe- ratūrā		0 °C tempe- ratūrā	20 °C tempe- ratūrā
Udeņradis	2,15	1,8	Oglekļa(IV) oksīds	171	87,8
Skābeklis	4,9	3,1	Flors	461	236
Slāpeklis	2,35	1,5	Metāns	5,5	3,3

reaģē ar šķīdinātāju. Augsta spiediena apstākļos, kad visu gāzu izturēšanās ievērojami atšķiras no ideālo gāzu izturēšanās, novēro novirzes no Henri likuma arī tām gāzēm, kas ar šķīdinātāju ne-reaģē.

77. Pārsātināti šķīdumi. Lielākajai daļai vielu, temperatūru pazeminot, šķīdība samazinās, tāpēc, atdzesējot karstus piesātinātus šķīdumus, izšķīdinātās vielas pārākums parasti izdalās. Tomēr, ja šķīdumu atdzesē uzmanīgi un lēni, pasargājot to no izšķīdinātās vielas cietu daļiņu iekļūšanas no ārienes, tad viela var arī neizdalīties no šķīduma. Šajā gadījumā iegūst šķīdumu, kas satur ievērojami vairāk izšķīdinātās vielas, nekā nepieciešams tā piesātināšanai attiecīgajā temperatūrā. Šo parādību 1794. gadā atklāja un sīki izpētīja krievu akadēmiķis T. Lovics, kurš tādus šķīdumus nosauca par pārsātinātiem šķīdumiem. Miera stāvoklī tie var saglabāties bez pārmaiņām gadiem ilgi. Taču vajag tikai iemest šādā šķīdumā tās vielas kristāliņu, kura tur izšķīdināta, kad tūlīt ap to sāk augt citi kristāli, un īsā laikā viss izšķīdinātās vielas pārākums izkristalizējas. Dažreiz kristalizācija sākas no šķīduma satricināšanas; kristalizāciju var izraisīt, arī berzējot stikla spieķīti gar trauka iekšējām sienām, kurā atrodas šķīdums. Kristalizācijā izdalās ievērojams siltuma daudzums, un trauks ar šķīdumu manāmi sasilst. Ļoti viegli pārsātinātus šķīdumus veido $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (glaubersāls), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (boraks) un $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (nātrija tiosulfāts).

No teiktā var secināt, ka pārsātināti šķīdumi ir nestabilas sistēmas, kuras var pastāvēt tikai tad, ja šķīdumā nav izšķīdinātās vielas cietu daļiņu. Tādu šķīdumu ilgstošas pastāvēšanas iespēja izskaidrojama ar to, ka pirmie sīkākie kristāli — dīgliši veidojas ar grūtībām. Tie ir tā sauktie kristalizācijas centri, no kuriem kristalizācija izplatās visā šķīduma masā.

78. Osmoze. Kā jau iepriekš aizrādīts, šķīdumi ir homogēnas sistēmas. Izšķīdinātās vielas un šķīdinātāja daļiņas atrodas haotiskā siltumkustībā un vienmērīgi sadalās pa visu šķīduma tilpumu.

Ja cilindriskā traukā ielej kādas vielas, piemēram, cukura koncentrētu šķīdumu un tam virsū uzmanīgi uzlej atšķaidīta cukura šķīduma slāni, tad sākumā cukurs un ūdens šķīduma tilpumā ir sadalīti nevienmērīgi. Tomēr pēc zināma laika cukura un ūdens molekulu vienmērīgais sadalījums visā šķīduma tilpumā atjaunojas. Tas notiek tāpēc, ka cukura molekulas haotiski pārvietojas kā no koncentrētā šķīduma atšķaidītajā, tā arī pretējā virzienā. Tomēr molekulu skaits, kuras laika vienībā no koncentrētākā šķīduma pāriet mazāk koncentrētajā šķīdumā, ir ievērojami lielāks par molekulu skaitu, kuras no mazāk koncentrētā šķīduma pāriet koncentrētākajā šķīdumā. Tieši tāpat dažādos virzienos pārvietojas arī ūdens molekulas. Arī šajā gadījumā no atšķaidītākā, ar ūdeni bagātākā šķīduma koncentrētajā šķīdumā laika vienībā pāriet ievērojami vairāk ūdens molekulu nekā tajā pašā laikā pretējā virzienā. Tādējādi notiek mērķtiecīga pārvietošanās — cukurs pārvietojas no koncentrētā šķīduma uz atšķaidīto šķīdumu, bet ūdens — no atšķaidītā šķīduma uz koncentrēto šķīdumu. Katra viela pārvietojas uz turieni, kur tās koncentrācija ir mazāka. Tādu patvaļīgu vielas pārvietošanos, kuras rezultātā tās koncentrācija visā šķīduma tilpumā izlīdzinās, sauc par difūziju.

Difūzijas gaitā zināmu vielas sākotnējo sadalījuma sakārtotību (liela vielas koncentrācija vienā sistēmas vietā un maza koncentrācija citā vietā) nomaina pilnīgi haotisks vielas sadalījums. Sistēmas entropija šā procesa laikā palielinās. Kad šķīduma koncentrācija visā tā tilpumā izlīdzinās, entropija sasniedz savu maksimumu un difūzija izbeidzas.

Difūziju var novērot, ja stikla cilindrā ielej kādu krāsainu šķīdumu, piemēram, KMnO_4 šķīdumu, bet tam virsū uzmanīgi (neizraisot slāņu sajaukšanos) uzlej tīru ūdeni. Sākumā starp abiem slāņiem ir redzama labi saskatāma asa robeža, kas pakāpeniski izplūst. Pēc zināma laika, kad izšķīdinātā viela ir vienmērīgi sadalījusies pa visu šķīduma tilpumu, šķīdums iegūst vienādu nokrāsu.

Aplūkotajā piemērā šķīdinātāja un izšķīdinātās vielas daļiņas difundē pretējos virzienos. Tādu difūziju sauc par pretdifūziju vai par divpusējo difūziju. Pavisam cita aina novērojama, ja starp diviem šķīdumiem ievieto tādu šķērssienu, caur kuru šķīdinātāja molekulas var difundēt, bet izšķīdinātās vielas molekulas nevar. Tādas puscaurlaidīgas šķērssienu eksistē dabā, un tās var arī mākslīgi pagatavot. Tā, piemēram, ja piesūcina porainu māla cilindru ar vara vitriola šķīdumu, bet pēc tam iegremdē to kālija heksaciāno(II)ferāta ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) šķīdumā, cilindra porās izveidojas vara(II) heksaciāno(II) ferāta nogulsnes. Tā apstrādāts cilindrs iegūst puscaurlaidīgas šķērssienu īpašības — ūdens molekulas cilindra sienā neaiztur, bet izšķīdinātās vielas molekulas tai cauri netiek.

Ja šādā cilindrā ielej kādas vielas, piemēram, cukura šķīdumu un cilindru iegremdē tīrā ūdenī, koncentrācijas izlīdzināšanās

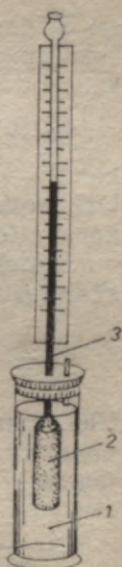
notiek tikai ūdens molekulu pārvietošanās rezultātā. Tās lielākā skaitā difundē šķīdumā nekā atpakaļ, tāpēc šķīduma tilpums pakāpeniski pieaug, bet cukura koncentrācija tajā samazinās. Tādu vienpusēju difūziju caur puscaurlaidīgu šķērssienu sauc par osmozi.

Nem trauku 2 ar puscaurlaidīgām sienām, kurš augšējā daļā pāriet tievā vertikālā caurulē 3 (77. att.). Piepilda to ar cukura šķīdumu un iegremdē traukā 1 ar tīru ūdeni. Osmozes rezultātā šķīduma tilpums pakāpeniski palielinās, un šķīdums sāk piepildīt vertikālo cauruli. Šķīduma līmenim caurulē ceļoties, rodas ūdens staba papildu spiediens (hidrostatiskais spiediens), kura lielumu nosaka šķīdumu līmeņu starpība un kurš darbojas preti ūdens molekulu tieksmei iekļūt šķīdumā. Kad hidrostatiskais spiediens sasniedz zināmu lielumu, osmoze izbeidzas, un iestājas līdzsvars. Hidrostatiskais spiediens šajā gadījumā kļuvis vienāds ar osmozes kvantitatīvo raksturlielumu — šķīduma osmotisko spiedienu. Izmērot hidrostatisko spiedienu šāda līdzsvara apstākļos, var noteikt osmotiskā spiediena lielumu.*

Osmotiskajām parādībām ir ļoti svarīga nozīme dzīvnieku un augu organismu dzīvē. Šūnapvalki ir plēves, kas viegli laiž cauri ūdeni, bet gandrīz nelaiž cauri šūnsulā izšķīdušās vielas. Iespiežoties šūnās, ūdens rada tajās pārspiedienu, kas nedaudz izstiepj šūnapvalkus un uztur tos saspriegtā stāvoklī. Ar to izskaidrojams, ka tik mīksti augu orgāniem kā zāles stiebriem, lapām un ziedlapiņām piemīt zināma elastība. Ja augu nogriež, tad, ūdenim izvaiņojot caur šūnapvalkiem, šūnsulas tilpums samazinās, šūnapvalki atslābst, sakrokojas un augs novīst. Taču, ja vištošu augu ieliek ūdenī, sākas osmoze, šūnapvalki no jauna saspriņgst, un augs atgūst iepriekšējo izskatu.

Osmoze ir arī viens no cēloņiem, kāpēc ūdens pa augu stiebriem ceļas uz augšu, kāpēc barojas šūnas un norisinās vēl daudzas citas parādības.

Mērot dažādu šķīdumu osmotisko spiedienu, noskaidrojās, ka osmotiskā spiediena lielums ir atkarīgs no šķīduma koncentrācijas un temperatūras, bet nav atkarīgs ne no izšķīdinātās vielas, ne



77. att. Aparāts osmotiskā spiediena mērīšanai (shēma):

1 — trauks ar ūdeni; 2 — trauks ar puscaurlaidīgam sienām; 3 — caurulīte.

* Ar tādu metodi noteiktais osmotiskais spiediens faktiski raksturīgs nēvis sākotnējam šķīdumam, bet gan šķīdumam, kas osmozes eksperimenta laikā nedaudz atšķaidījies ar ūdeni. Tomēr, ja šķīduma tilpums liels un caurules diametrs mazs, šis atšķaidījums šķīduma sākotnējo koncentrāciju praktiski nemaina.

arī šķīdinātāja dabas. 1886. gadā J. Vanthofs* parādīja, ka atšķaidītu neelektrolītu šķīdumu osmotiskā spiediena atkarību no koncentrācijas un temperatūras var izteikt ar šādu vienādojumu:

$$P = 1000 CRT$$

kur P — šķīduma osmotiskais spiediens (Pa); C — šķīduma molārā koncentrācija (molaritāte) (mol/l); R — universālā gāzu konstante (8,314 J/(mol·K)); T — šķīduma absolūtā temperatūra.

Šķīduma molaritāte C izsakāma kā izšķīdinātās vielas molu skaita n attiecība pret šķīduma tilpumu $V(l)$:

$$C = \frac{n}{V}$$

Vielas molu skaits n vienāds ar vielas masu m , kas dalīta ar vielas molmasu M . Ievietojot šos lielumus iepriekšējā formulā, iegūst šķīduma molaritātes izteiksmi:

$$C = \frac{m}{MV}$$

Ievietojot šo lielumu Vanthofa vienādojumā, atrod, ka

$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT$$

Iegūtais vienādojums pēc formas atgādina Klapeirona—Mendeļejeva ideālās gāzes stāvokļa vienādojumu. Izmantojot šo vienādojumu, pēc šķīduma osmotiskā spiediena lieluma iespējams aprēķināt izšķīdinātās vielas molmasu un tātad arī relatīvo molekulmasu.

Piemērs. Osmotiskais spiediens šķīdumam, kura 250 mililitros izšķīdināti 3 g cukura, 12 °C temperatūrā ir 83,14 kPa. Aprēķināt cukura relatīvo molekulmasu.

Ievietojot dotos lielumus Vanthofa vienādojumā, iegūst

$$83,14 \cdot 10^3 \cdot 0,25 = 1000 \frac{3}{M} \cdot 8,314 (273 + 12),$$

no kurienes $M = 342$ g/mol. Cukura relatīvā molekulmasa ir 342 a.m.v.

79. Šķīdumu tvaika spiediens. Piesātināta tvaika spiediens virs katra šķīduma attiecīgajā temperatūrā ir konstants lielums. Eksperimentāli pierādīts, ka, izšķīdinot šķīdumā kādu vielu, šī šķīd-

* Jakobs Henriks Vanthofs (1852—1911) — izcils holandiešu fizikālkīmiķis. Viņš pētīja ķīmisko reakciju norisi, ķīmisko līdzsvaru, šķīdumu īpašības. J. Vanthofs izteica un attīstīja ideju, ka oglekļa atoma saites ir orientētas telpā, kā arī izstrādāja stereoķīmijas pamatus, t. i., pamatus mācībai par atomu telpisko izvietojumu molekulā.

ruma piesātināta tvaika spiediens pazeminās. Tādējādi vienā un tajā pašā temperatūrā šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediens virs šķīduma vienmēr ir mazāks nekā virs tīra šķīdinātāja. Starpību starp šiem lielumiem parasti sauc par tvaika spiediena pazeminājumu virs šķīduma (vai par šķīduma tvaika spiediena pazeminājumu). Šī pazeminājuma lieluma attiecību pret piesātināta tvaika spiedienu virs tīra šķīdinātāja sauc par relatīvo tvaika spiediena pazeminājumu virs šķīduma.

Apzīmējam šķīdinātāja piesātināta tvaika spiedienu virs tīra šķīdinātāja ar p_0 , bet virs šķīduma — ar p . Tad relatīvo tvaika spiediena pazeminājumu virs šķīduma izsaka daļskaitlis:

$$\frac{p_0 - p}{p_0}$$

1887. gadā franču fiziķis F. Rauls, pētot dažādu cietu vielu un negaistošu* šķīdumu šķīdumus, formulēja likumu, kas saista tvaika spiediena pazeminājumu virs atšķaidītiem neelektrolītu šķīdumiem ar šo šķīdumu koncentrāciju.

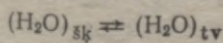
Šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena relatīvais pazeminājums virs šķīduma vienāds ar izšķīdinātās vielas molu daļu šajā šķīdumā.

Raula likuma matemātiskā izteiksme ir šāda:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_2$$

kur N_2 — izšķīdinātās vielas molu daļa.

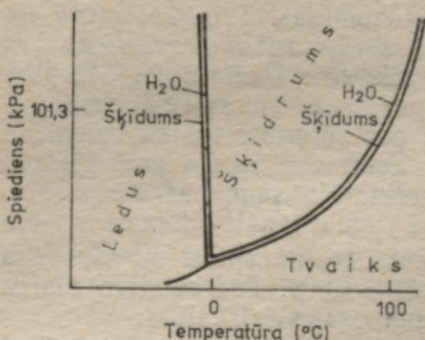
Šķīdinātāja piesātināta tvaika spiediena pazemināšanās virs šķīduma izriet no Le Šateljē principa. Iedomāsimies līdzsvaru stāvokli starp šķīdumu, piemēram, ūdeni un tā tvaiku. Šo līdzsvaru, kam atbilst noteikts piesātināta tvaika spiediens, izsaka vienādojums



Ja tagad ūdenī izšķīdina noteiktu daudzumu kādas vielas, ūdens molekulu koncentrācija šķīdumā samazinās, un sākas process, kas veicina tās palielināšanos — tvaika kondensācija. Jauns līdzsvars iestājas zemāka piesātināta tvaika spiediena apstākļos.

Tvaika spiediena pazemināšanās virs šķīduma atspoguļojas stāvokļa diagrammā. 78. attēlā dota ūdens un negaistošas vielas ūdens šķīduma stāvokļa diagrammas shēma. Saskaņā ar Raula likumu ūdens tvaika spiediens virs šķīduma ir mazāks nekā virs tīra ūdens. Tāpēc šķīduma viršanas likne atrodas zemāk nekā tīra ūdens viršanas likne. Pārejot no ūdens uz šķīdumu, mainās arī

* Attiecībā uz gaistošu vielu šķīdumiem likumsakarībai ir komplicētāks raksturs, jo virs šķīduma ir izšķīdinātās vielas un šķīdinātāja tvaiku maisījums.



78. att. Ūdens un negaistošas vielas ūdens šķīduma stāvokļa diagramma.

kušanas līknes novietojums. Kā šķīduma viršanas līkne, tā arī kušanas līkne atrodas jo tālāk no atbilstošajam tīra ūdens līknēm, jo koncentrētāks ir šķīdums.

80. Šķīdumu sasalšana un viršana. Visām tīrām vielām raksturīgas stingri noteiktas temperatūras, kādās šīs vielas pāriet no viena agregātstāvokļa otrā (viršanas temperatūra, kušanas jeb kristalizācijas temperatūra). Tā ūdens normālā atmosfēras spiedienā (101,3 kPa) sasilst 0°C temperatūrā, bet vārās 100°C temperatūrā.

Citādi ir ar šķīdumiem. Izšķīdušās vielas klātieņe paaugstina šķīdinātāja viršanas temperatūru un pazemina tā sasalšanas temperatūru, pie tam jo vairāk, jo koncentrētāks ir šķīdums. Gadījumu vairumā no šķīduma izkristalizējas (šķīdumam sasilstot) vai iztvaiko (šķīdumam vāroties) tikai šķīdinātājs, un tā rezultātā šķīduma koncentrācija sasalšanas vai viršanas procesā pieaug. Tas savukārt izraisa vēl lielāku viršanas temperatūras paaugstināšanos un sasalšanas temperatūras pazemināšanos. Tāpēc var teikt, ka šķīdumi kristalizējas un vārās nevis konstantā temperatūrā, bet zināmā temperatūras intervālā. Dotā šķīduma kristalizācijas sākuma temperatūru sauc par tā kristalizācijas temperatūru, bet viršanas sākuma temperatūru — par viršanas temperatūru.

Šķīduma un tīra šķīdinātāja viršanas temperatūru starpību sauc par šķīduma viršanas temperatūras paaugstinājumu $\Delta t_{\text{virš}}$. Tīra šķīdinātāja un šķīduma sasalšanas temperatūru starpību sauc par šķīduma sasalšanas temperatūras pazeminājumu: $\Delta t_{\text{sasalš}}$. Apzīmējot šķīduma viršanas un sasalšanas temperatūras ar $t'_{\text{virš}}$ un $t'_{\text{sasalš}}$, bet tīra šķīdinātāja analogos parametrus ar $t_{\text{virš}}$ un $t_{\text{sasalš}}$, iegūst šādas sakarības:

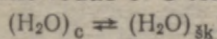
$$\Delta t_{\text{virš}} = t'_{\text{virš}} - t_{\text{virš}}$$

$$\Delta t_{\text{sasalš}} = t'_{\text{sasalš}} - t_{\text{sasalš}}$$

Katra šķīduma vārīšanās sākas temperatūrā, kad tā piesātināta tvaika spiediens sasniedz ārējā spiediena lielumu. Piemēram, ūdens 101,3 kPa spiedienā vārās 100°C temperatūrā tāpēc, ka, sasniedzot šo temperatūru, ūdens tvaika spiediens ir tieši 101,3 kPa. Ja turpretī ūdeni izšķīdina kādu negaistošu vielu, tad ūdens tvaika spiediens pazeminās. Lai paceltu iegūtā šķīduma tvaika spiedienu līdz 101,3 kPa, šķīdums jāuzkarsē līdz temperatūrai, kas augstāka

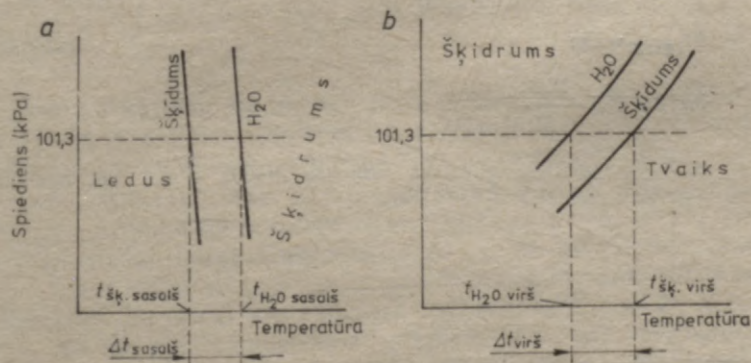
par 100 °C. No tā izriet, ka šķīduma viršanas temperatūra vienmēr ir augstāka par tīra šķīdinātāja viršanas temperatūru. Līdzīgā veidā izskaidrojama arī šķīdumu sasaldšanas temperatūras pazemināšanās.

Šķīdumu viršanas temperatūras paaugstināšanās un sasaldšanas temperatūras pazemināšanās atbilst Le Šateljē principam. Aplūkosim šādā aspektā šķīduma sasaldšanu. Pieņemsim, ka starp šķīdro fāzi un cieto fāzi pastāv līdzsvars, piemēram, līdzsvars ūdens-ledus 0 °C temperatūrā. To izsaka vienādojums



Ja ūdenī izšķīdina kaut kādu daudzumu jebkuras vielas, ūdens molekulu koncentrācija šķīdumā samazinās un sākas process, kura rezultātā šai koncentrācijai jāpalielinās, t. i., sākas ledus kušana. Jauna līdzsvara stāvokļa sasniegšanai nepieciešams pazemināt temperatūru.

Viršanas temperatūras paaugstināšanās un sasaldšanas temperatūras pazemināšanās atspoguļojas stāvokļa diagrammā. 79. attēlā redzamas ūdens stāvokļa diagrammas un šķīduma stāvokļa diagrammas daļas — kušanas un viršanas likņu nogriežņi spiedienu apgabalā, kas tuvs normālam atmosfēras spiedienam (101,3 kPa). Likņu nogriežņus krusto horizontāla līnija, kas atbilst spiedienam 101,3 kPa (attēla mērogs salīdzinājumā ar 73. un 78. attēla mērogu ir palielināts). Redzams, ka šīs horizontāles un kušanas un viršanas likņu krustpunkti ūdens un šķīduma gadījumā ir atšķirīgi. Šo punktu abscisas — sasaldšanas un viršanas temperatūras — ūdens gadījumā ir 0 °C un 100 °C, bet šķīduma gadījumā tas ir zemāk par 0 °C un augstāk par 100 °C. Šķīdumam atbilstošās līknes atrodas jo tālāk no atbilstošajām ūdens līknēm, jo koncentrētāks ir šķīdums. Tāpēc arī ūdens un šķīduma viršanas un sasaldšanas temperatūras atšķiras jo vairāk, jo lielāka ir šķīduma koncentrācija.



79. att. Ūdens un šķīduma stāvokļa diagrammas daļa spiediena apgabalā, kurš tuvs 101,3 kPa (shēma):
a — kušanas līknes; b — viršanas līknes.

F. Rauls, pētot šķīdumu sasaldšanu un vārīšanos, konstatēja, ka atšķaidītu neelektrolītu šķīdumu sasaldšanas temperatūras pazemināšanās un viršanas temperatūras paaugstināšanās ir proporcionāla šķīduma koncentrācijai

$$\Delta t_{\text{sasals}} = Km$$

$$\Delta t_{\text{viršs}} = Em$$

Kur m — molālā koncentrācija (molalitāte); E — ebulioskopiskā* konstante; K — krioskopiskā** konstante. Šīs konstantes ir atkarīgas tikai no šķīdinātāja dabas, bet nav atkarīgas no izšķīdinātās vielas dabas. Ūdenim krioskopiskā konstante $K=1,86$, bet ebulioskopiskā konstante $E=0,52$; benzolam $K=5,07$, bet $E=2,60$.

Uz šķīdumu viršanas un sasaldšanas temperatūru mērījumiem pamatojas vielu molekulasmasas noteikšanas ebulioskopiskā metode un krioskopiskā metode. Abas šīs metodes ķīmijā izmanto ļoti plaši, jo, izmantojot dažādus šķīdinātājus, iespējams noteikt molekulasmasas visdažādākajām vielām.

Piemērs. Šķīdinot 2,76 g glicerīna 200 g ūdens, sasaldšanas temperatūra pazeminājās par 0,279 grādiem. Noteikt glicerīna molekulasmasu, jo zināms, ka $K_{H_2O}=1,86$.

Aprēķina, cik gramu glicerīna izšķīdināti 1000 g ūdens:

$$g = \frac{2,76 \cdot 1000}{200} = 13,8 \text{ g}$$

Izsaka šķīduma molalitāti m , izmantojot glicerīna masu 1000 g ūdens (g) un glicerīna molmasu M :

$$m = \frac{g}{M} = \frac{13,8}{M}$$

Ievieto datus vienādojumā:

$$\Delta t_{\text{sasals}} = Km$$

$$0,279 = 1,86 \frac{13,8}{M}$$

Izdarot aprēķinu, glicerīna molmasa $M=92$ g/mol, bet molekulasmasa viēnāda ar 92 a.m.v.

* No latīņu valodas vārda *ebullire* — vārieties un grieķu valodas vārda *skopeō* — skatos.

** No grieķu valodas vārda *kryos* — aukstums.

ELEKTROLĪTU ŠĶĪDUMI

81. Sāļu, skābju un bāzu šķīdumu īpatnības.

Iepriekšējā nodaļā mēs iepazīnāmies ar likumiem, kuriem pakļaujas atšķaidīti šķīdumi. Šo likumu pareizību apstiprinājuši daudzu eksperimentu rezultāti. Tomēr ir vielas, kuru šķīdumi stipri novirzās no visiem iepriekš aplūkotajiem likumiem. Pie tādām vielām pieskaitāmi sāļi, skābes un šķīstošās bāzes. Šo vielu osmotiskais spiediens, tvaika spiediena pazeminājums, viršanas un sasaldēšanas temperatūras izmaiņas vienmēr ir lielākas, nekā to varētu sagaidīt, vadoties no šķīduma koncentrācijas.

Tā, piemēram, ja 100 g ūdens izšķīdina 1 g NaCl, tad tāda šķīduma sasaldēšanas temperatūras pazeminājums gandrīz divas reizes pārsniedz $\Delta t_{\text{sasalš}}$, kas aprēķināts pēc Raula likuma. Arī osmotiskais spiediens tikpat daudz reižu pārsniedz teorētiski aprēķināto lielumu.

Kā norādīts 78. §, osmotiskā spiediena lielumu izsaka vienādojums

$$P = 1000 CRT$$

Lai attiecinātu šo vienādojumu uz šķīdumiem ar «nenormālu» osmotisko spiedienu, J. Vanthofs ieviesa tajā korekcijas koeficientu i (izotonisko* koeficientu), kas rāda, cik reižu dotā šķīduma osmotiskais spiediens pārsniedz «normāla» šķīduma osmotisko spiedienu.

$$P = 1000 iCRT$$

Koeficientu i katram šķīdumam nosaka eksperimentāli, piemēram, pēc tvaika spiediena pazeminājuma, sasaldēšanas temperatūras pazeminājuma vai viršanas temperatūras paaugstinājuma.

Apzīmēsim tāda šķīduma, kas nepakļaujas Vanthofa un Raula likumiem, eksperimentāli noteikto osmotisko spiedienu ar P' , viršanas temperatūras paaugstinājumu ar $\Delta t'_{\text{virš}}$ un sasaldēšanas temperatūras pazeminājumu ar $\Delta t'_{\text{sasalš}}$, bet to pašu lielumu vērtības, kas aprēķinātas teorētiski pēc šķīduma koncentrācijas, ar P , $\Delta t_{\text{virš}}$ un $\Delta t_{\text{sasalš}}$. Tā kā gan osmotiskais spiediens, gan arī sasaldēšanas un viršanas temperatūras izmaiņas ir proporcionālas izšķīdinātās

* No grieķu valodas vārdiem *isos* — vienāds un *tonos* — spriegums.

vielas daļiņu skaitam šķīdumā, tad koeficientu i var izteikt ar šādu attiecību:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{\text{virš}}}{\Delta t_{\text{virš}}} = \frac{\Delta t'_{\text{sasals}}}{\Delta t_{\text{sasals}}}$$

Koeficienta i skaitliskās vērtības, ko J. Vanthofs noteicis pēc sasalšanas temperatūras pazeminājuma dažu sāļu 0,2 n šķīdumiem, dotas 12. tabulā.

12. tabula

Koeficienta i skaitliskās vērtības dažu sāļu 0,2 n šķīdumiem

Sāls	Formula	Sasalšanas temperatūras pazeminājums		$i = \frac{\Delta t'_{\text{sasals}}}{\Delta t_{\text{sasals}}}$
		eksperimentāli noteiktais $\Delta t'_{\text{sasals}}$	pēc Raula formulas aprēķinātais $\Delta t'_{\text{sasals}}$	
Kālija hlorīds	KCl	0,673	0,372	1,81
Kālija nitrāts	KNO ₃	0,664	0,372	1,78
Magnija hlorīds	MgCl ₂	0,519	0,186	2,79
Kalcija nitrāts	Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,48

No 12. tabulas redzams, ka koeficienta i vērtība dažādiem sāļiem ir atšķirīga. Šķīdumu atšķaidot, koeficienta vērtība pieaug un tuvojas veseliem skaitļiem 2, 3, 4. Analogiska sastāva sāļiem šie skaitļi ir vienādi. Piemēram, visiem sāļiem, kuri veidojušies no vienvērtīgiem metāliem un vienvērtīgām skābēm, pietiekami atšķaidītos šķīdumos koeficienta i vērtība tuvojas skaitlim 2, bet sāļiem, kuri veidojušies no divvērtīgiem metāliem un vienvērtīgām skābēm, — skaitlim 3.

Tātad sāļi, skābes un bāzes, šķīstot ūdenī, rada daudz lielāku osmotisko spiedienu nekā visu pārējo vielu ekvimolekulāri daudzumi. Kā izskaidrot šo parādību?

Atzīmēsim, ka analogiska parādība novērojama dažās gāzēs un vielās, kas pāriet gāzveida stāvoklī. Piemēram, fosfora (V) hlorīda PCl₅, joda un dažu citu vielu tvaiki, ja tos silda slēgtā traukā, uzrāda lielāku spiedienu, nekā to paredz Gē-Lisaka likums.

Gāzveida vielām šo parādību var izskaidrot ar disociāciju. Ja, piemēram, PCl₅ pilnīgi sadalās par PCl₃ un Cl₂, tad saprotams, ka nemainīgā tilpumā spiediens, kas atkarīgs no daļiņu skaita, palielinās divas reizes. Nepilnīgas disociācijas gadījumā, kad tikai daļa molekulu sadalījusies, spiediens arī palielinās, taču mazāk nekā divas reizes.

Būtu dabiski pieņemt, ka arī šķīdumos ar nenormāli augstu osmotisko spiedienu izšķīdinātās vielas molekulas sadalās kaut kādās sīkākās daļiņās un līdz ar to palielinās daļiņu kopējais

skaitis šķīdumā. Tā kā osmotiskais spiediens ir atkarīgs no izšķīdinātās vielas daļiņu skaita, kuras atrodas šķīduma tilpuma vienībā, tad, šim skaitam palielinoties, pieaug arī osmotiskais spiediens. Tādu hipotēzi pirmais izteica zviedru zinātnieks S. Arēniuss* 1887. gadā, un uz to pamatojās viņa teorija, kas izskaidroja sāļu, skābju un bāzu izturēšanos ūdens šķīdumos.

Sāļu, skābju un bāzu ūdens šķīdumiem piemīt vēl viena īpatnība — tie vada elektrisko strāvu. Pie tam jāatzīmē, ka bezūdens cietie sāļi un bāzes, kā arī bezūdens skābes strāvu nevada, bet tīrs ūdens to vada ļoti vāji. Acīmredzot, šādām vielām šķīstot ūdenī, ar tām notiek būtiskas izmaiņas, kas nosaka iegūto šķīdumu elektrovadītspēju. Kā mēs tālāk redzēsim, šo izmaiņu būtība ir attiecīgo vielu disociācija jonus.

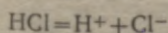
Vielas, kas šķīdumos vai kausējumos sadalās jonus, sauc par elektrolītiem. Elektrolīti ir sāļi, skābes un bāzes.

82. Elektrolītiskās disociācijas teorija. S. Arēniuss pievērsa uzmanību ciešajam sakaram starp sāļu, skābju un bāzu šķīdumu spēju vadīt elektrisko strāvu un šo pašu vielu šķīdumu novirzēm no Raula un Vanthofa likumiem. Viņš parādīja, ka, zinot šķīduma elektrovadītspēju, var aprēķināt tā osmotisko spiedienu, tātad arī korekcijas koeficientu i . No elektrovadītspējas aprēķinātās i vērtības ļoti labi saskanēja ar vērtībām, kas šiem pašiem šķīdumiem bija noteiktas ar citām metodēm.

Elektrolītu šķīdumu pārāk lielā osmotiskā spiediena cēlonis, pēc S. Arēniusa domām, ir elektrolītu disociācija jonus. Tāpēc, no vienas puses, palielinās daļiņu kopskaits šķīdumā — tātad pieaug osmotiskais spiediens, pazeminās tvaika spiediens un mainās viršanas un sasaldšanas temperatūras, bet, no otras puses, izveidojušies joni piešķir šķīdumam spēju vadīt elektrisko strāvu.

No šiem pieņēmumiem, tos tālāk attīstot, vēlāk izveidojās harmoniska teorija, ko nosauca par elektrolītiskās disociācijas teoriju. Saskaņā ar šo teoriju elektrolīti, šķīstot ūdenī, sadalās (disociē) pozitīvi un negatīvi lādētos jonus. Pozitīvi lādētos jonus sauc par katjoniem; pie tiem pieskaitāmi, piemēram, ūdeņraža un metālu joni. Negatīvi lādētos jonus sauc par anjoniem, un pie tiem pieskaitāmi skābju atlikumu joni un hidroksīd-joni. Tāpat kā šķīdinātāja molekulas, joni šķīdumā atrodas nepārtuktā haotiskā siltumkustībā.

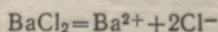
Elektrolītiskās disociācijas procesu atspoguļo ar ķīmiskajiem vienādojumiem. Tā, piemēram, HCl disociāciju attēlo tā:



* Svante Arēniuss (1859—1927) — Stokholmas universitātes profesors un Nobela institūta direktors. Viņš izvirzīja teoriju, kas izskaidroja sāļu, skābju un bāzu šķīdumu īpašības un tika nosaukta par elektrolītiskās disociācijas teoriju. S. Arēniuss veicis arī daudzus pētījumus astronomijā un kosmofizikā, kā arī fizikalās ķīmijas likumu izmantošanā bioloģisko procesu izpētei.

Elektrolītu sadalīšanās jonus izskaidro tās novirzes no Vanthofa un Raula likumiem, par kurām runājām šīs nodaļas sākumā. Kā piemēru mēs minējam NaCl šķīduma sasaldēšanas temperatūras pazemināšanos. Tagad vairs nav grūti izskaidrot, kāpēc šī šķīduma sasaldēšanas temperatūras pazeminājums ir tik liels. Nātrija hlorīds pāriet šķīdumā Na^+ un Cl^- jonu veidā. Tā rezultātā no viena mola nātrija hlorīda veidojas nevis $6,02 \cdot 10^{23}$ daļiņas, bet divreiz lielāks skaits daļiņu. Tāpēc arī nātrija hlorīda šķīduma sasaldēšanas temperatūras pazeminājumam jābūt divreiz lielākam nekā tādas pašas koncentrācijas neelektrolīta šķīdumam.

Tieši tāpat ļoti atšķaidītā bārija hlorīda šķīdumā, kurš disociē saskaņā ar vienādojumu



osmotiskais spiediens izrādās trīs reizes lielāks nekā pēc Vanthofa likuma aprēķinātais, jo daļiņu skaits šķīdumā ir trīs reizes lielāks nekā tad, ja bārija hlorīds tur atrastos BaCl_2 molekulu veidā.

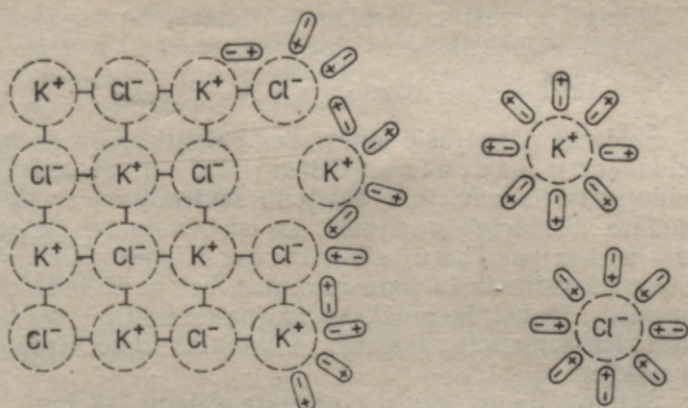
Tādējādi elektrolītu ūdens šķīdumu īpatnības, kas sākumā liekas esam pretrunā ar Vanthofa un Raula likumiem, var izskaidrot, pamatojoties uz šiem pašiem likumiem.

Tomēr Arēnīusa teorija neievēroja šķīdumos norisošo parādību lielo komplikētību. Tā, piemēram, tā aplūkoja jonus kā brīvas, no šķīdinātāja molekulām neatkarīgas daļiņas. Arēnīusa teorijai pretēja bija Mendeļejeva šķīdumu ķīmiskā jeb hidratu teorija, kuras pamatā bija priekšstats par izšķīdušās vielas un šķīdinātāja savstarpējo iedarbību. Šķietamo pretrunu starp abām teorijām novērsa krievu zinātnieks I. Kablukovs*, kurš pirmais izteica domu par jonu hidratāciju. Sai idejai tālāk attīstoties, Arēnīusa un Mendeļejeva teorijas tika apvienotas.

83. Disociācijas process. Atkarībā no šķīstošās vielas struktūras bezūdens stāvokli tās disociācija noris dažādi. Vistipiskākie ir divi gadījumi. Pirmais no tiem ir šķīstošo sāļu, t. i., jonu struktūras kristālu disociācija, bet otrais — disociācija, kas noris, šķīdinot skābes, t. i., vielas, kuras sastāv no polārām molekulām.

Kad sāls, piemēram, kālija hlorīda kristāls iekļūst ūdenī, tad uz kristāla virsmas esošie joni sāk pievilkt polārās ūdens molekulas (jona-dipola mijiedarbība). Pie kālija joniem ūdens molekulas pievelkas ar saviem negatīvajiem poliēm, bet pie hlorīdjoniem — ar pozitīvajiem poliēm (80. att.). Taču, ja joni pievelk ūdens molekulas, tad arī ūdens molekulas ar tādu pašu spēku pievelk jonus. Tajā pašā laikā pievilktās ūdens molekulas saņem triecienus no citām kustībā esošām molekulām. Šie triecieni, summējoties ar

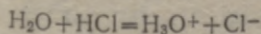
* I v a n s K a b l u k o v s (1857—1942) nodarbojās ar šķīdumu elektrovadītspējas pētīšanu. Viņa darbs «Mūsdienu šķīdumu teorijas (Vanthofa un Arēnīusa) sakarā ar mācību par ķīmisko līdzsvaru» stipri ietekmēja fizikālās ķīmijas attīstību Krievijā un veicināja elektrolītiskās disociācijas teorijas tālāko attīstību.



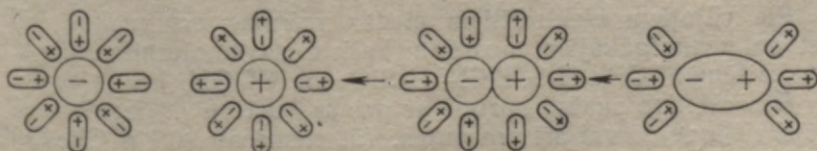
80. att. Sāls šķīšanas shēma.

jonu siltumsvārstībām kristālā, ir pietiekami, lai atdalītu jonus no kristāla un tie pārietu šķīdumā. Pēc pirmā jonu slāņa šķīdumā pāriet otrs jonu slānis, un tā pakāpeniski kristāls izšķīst.

Citādi noris polāru molekulu disociācija (81. att.). Pie polārās molekulas galiem pievilktās ūdens molekulas (dipola-dipolā mijiedarbība) izraisa tās polu attālināšanos — polarizē molekulu. Šī polarizācija, summējoties ar atomu siltumsvārstībām aplūkotajā molekulā, kā arī ar apkārtējo ūdens molekulu nepārtraukto siltumkustību, galarezultātā izraisa polārās molekulas sašķelšanos jonus. Arī šajā gadījumā, tāpat kā šķīstot jonu kristālam, izveidojušies joni hidratējas. Ūdeņraža jons H^+ (protons) šķīdumā cieši saistīts ar ūdens molekulu, veidojot hidroksoniya jonu H_3O^+ . Tā, piemēram, hlorūdeņradim šķīstot ūdenī, norisinās process, kuru shematiski var attēlot ar šādu vienādojumu:

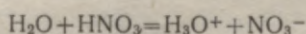


Šķīšanas procesā HCl molekula sašķeļas tā, ka kopīgais elektronu pāris paliek pie hlora atoma, kurš pārvēršas par Cl^- jonu, bet protons iespiežas ūdens molekulas skābekļa atoma elektronu apvalkā, veidojot hidroksoniya jonu H_3O^+ .



81. att. Polāru molekulu disociācija šķīdumā (shēma).

Līdzīgi procesi novērojami, šķīstot ūdenī arī citām skābēm, piemēram, slāpekļskābei:



Šķīdumā pārgājušie joni paliek saistīti ar ūdens molekulām un veido jonu hidratātus. Citiem vārdiem, disociācijas rezultātā veidojas nevis brīvi joni, bet jonu savienojumi ar šķīdinātāja molekulām. Vispārīgā gadījumā šos savienojumus ar jebkuru šķīdinātāju sauc par jonu solvātiem. Tomēr disociācijas vienādojumos parasti raksta jonu formulas, bet ne to hidratu vai solvātu formulas, jo vairāk tādēļ, ka ar jonu saistītais šķīdinātāja molekulu skaits mainās atkarībā no šķīduma koncentrācijas un citiem apstākļiem.

Šķīdinātāja molekulu polaritāte veicina kā jonu, tā arī molekulāras struktūras vielu disociāciju. Tāpēc ne tikai ūdens, bet arī citi šķidrums, kuru molekulas ir polāras (skudrskābe, etilspirts, amonjaks un citi), ir jonizējoši šķīdinātāji. Šķīstot šajos šķīdumos, sāļi, skābes un bāzes disociē jonus.

84. Disociācijas pakāpe. Elektrolītu stiprums. Ja elektrolīti pilnīgi disociēti jonus, tad šķīduma osmotiskais spiediens (kā arī citi tam proporcionāli lielumi) arvien būtu veselu skaitu reižu lielāks par to, kāds novērojams neelektrolītu šķīdumos. Taču jau J. Vanthofs konstatēja, ka koeficients i ir daļskaitlis, kas līdz ar šķīduma atšķaidīšanu pieaug un tuvojas veseliem skaitļiem.

S. Arēniuss šo faktu izskaidroja tādējādi, ka tikai daļa elektrolīta molekulu šķīdumā disociē jonus, un ieviesa disociācijas pakāpes jēdzienu. *Par elektrolīta disociācijas pakāpi sauc jonus disociēto molekulu skaita attiecību pret kopējo izšķīdinātā elektrolīta molekulu skaitu.*

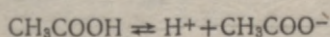
Vēlāk noskaidrojās, ka elektrolītus var iedalīt divās grupās — stipros un vājos elektrolītus. Stiprie elektrolīti ūdens šķīdumos ir praktiski pilnīgi disociēti. Disociācijas pakāpes jēdziens tiem pēc būtības nav piemērojams, bet izotoniskā koeficienta i novirzes no veselu skaitļu vērtībām izskaidrojamas ar citiem iemesliem (sk. 86. §). Vājie elektrolīti ūdens šķīdumos disociē tikai daļēji, un šķīdumos iestājas dinamisks līdzsvars starp nedisociētajām molekulām un joniem.

Pie stiprajiem elektrolītiem pieskaitāmi gandrīz visi sāļi, bet no nozīmīgākajām skābēm un bāzēm pie tiem pieder HNO_3 , HClO_4 , HCl , HBr , HI , KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ un $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pie vājajiem elektrolītiem pieder vairums organisko skābju, bet no nozīmīgākajiem neorganiskajiem savienojumiem pie tiem pieskaitāmi H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 un NH_4OH .

Disociācijas pakāpi apzīmē ar grieķu burtu α un izsaka vai daļskaitļa veidā vai arī procentos. Tā, piemēram, $0,1\ n$ CH_3COOH šķīdumam $\alpha = 0,013$ (vai $1,3\%$), bet $0,1\ n$ HCN šķīdumam $\alpha = 10^{-4}$ (vai $0,01\%$).

85. **Disociācijas konstante.** Izmantojot ķīmiskā līdzsvara likumus, lai aprakstītu līdzsvara stāvokli starp molekulām un joniem vāja elektrolīta šķīdumā, var uzrakstīt līdzsvara konstantes izteiksmi. Piemēram, etiķskābes disociācijas



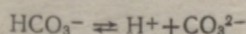
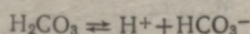
līdzsvara konstantes izteiksme ir šāda:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Daļas skaitītājā atrodas disociācijas produktu — jonu koncentrācijas, bet saucējā — nedisociēto molekulu koncentrācija.

Līdzsvara konstanti, kas atbilst vāja elektrolīta disociācijai, sauc par disociācijas konstanti. K lielums ir atkarīgs no elektrolīta un šķīdinātāja dabas un temperatūras, bet nav atkarīgs no šķīduma koncentrācijas. Tās lielums raksturo dotās skābes vai bāzes spēju sadalīties jonos — jo lielāka K vērtība, jo vieglāk elektrolīts disociē.

Daudzvērtīgās skābes, kā arī divvērtīgo un vairākvērtīgo metālu bāzes disociē pakāpeniski. Šo vielu šķīdumos izveidojas sarežģīts līdzsvars, kuru veido joni ar dažādiem lādiņiem. Tā, piemēram, ogļskābes disociācija noris divās stadijās:



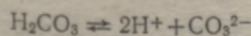
Pirmo līdzsvaru, kas atbilst pirmajai disociācijas stadijai, raksturo disociācijas konstante K_1 :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

bet otro līdzsvaru, kas atbilst otrajai disociācijas stadijai, raksturo konstante K_2 :

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Summārajam līdzsvaram



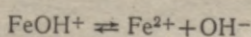
atbilst summārā disociācijas konstante K :

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Lielumus K , K_1 un K_2 savā starpā saista sakarība

$$K = K_1 K_2$$

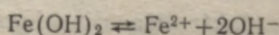
Analogiskas sakarības raksturīgas arī daudzvērtīgo metālu bāzu pakāpeniskajai disociācijai. Tā, piemēram, dzelzs(II) hidroksīda divām disociācijas stadijām



atbilst disociācijas konstantes

$$K_1 = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe(OH)}_2]} \quad \text{un} \quad K_2 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^+]}$$

Summārajai disociācijai



atbilst konstante

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Fe(OH)}_2]}$$

$$K = K_1 K_2$$

Vielām disociējot pakāpeniski, katrā nākamajā stadijā disociācija noris mazākā mērā nekā iepriekšējā stadijā (otrajā stadijā disociācija noris vājāk nekā pirmajā stadijā utt.). Citiem vārdiem, ir spēkā nevienādība

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots$$

Tas izskaidrojams tādējādi, ka jona atraušanai no neitrālas molekulas nepieciešama minimāla enerģija, bet ar katru nākamo stadiju jona atraušanai nepieciešamā enerģija palielinās.

Ja elektrolīta, kas sadalās divos jonos, koncentrāciju apzīmē ar C , bet tā disociācijas pakāpi dotajā šķīdumā ar α , tad katra jona koncentrācija ir $C\alpha$, bet nedisociēto molekulu koncentrācija ir $C(1-\alpha)$. Tādā gadījumā disociācijas konstantes vienādojumam ir šāds veids:

$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad \text{vai} \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

Sis vienādojums izsaka Ostvalda atšķaidīšanas likumu. Izmantojot šo vienādojumu, iespējams aprēķināt disociācijas pakāpi dažādām elektrolīta koncentrācijām, ja zināma tā disociācijas konstante. Izmantojot šo vienādojumu, iespējams aprēķināt arī elektrolīta disociācijas konstanti, ja zināma elektrolīta disociācijas pakāpe kādai noteiktai koncentrācijai.

Šķīdumiem, kuros elektrolīta disociācija ļoti maza, Ostvalda likuma vienādojums vienkāršojas. Tā kā tādus gadījumus $\alpha \ll 1$,

tad lielumu α daļas saucējā vienādojuma labajā pusē var neņemt vērā, un vienādojums iegūst šādu veidu:

$$K \cong \alpha^2 C \text{ vai } \alpha \cong \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Sis vienādojums uzskatāmi parāda sakarību starp vāja elektrolīta koncentrāciju un tā disociācijas pakāpi — *disociācijas pakāpe palielinās, šķīdumu atšķaidot*.

Šāds secinājums izriet no disociācijas parādības būtības. Tāpat kā ikviens ķīmiskais līdzsvars, arī vāja elektrolīta šķīdumā pastāvošais līdzsvars ir dinamisks. Tas nozīmē, ka, iestājoties līdzsvaram, ar vienādu ātrumu noris divi procesi — disociācija un tai pretējs process, t. i., molekulu veidošanās no joniem. Šķīdumu atšķaidīšana neaizkavē disociācijas procesu, bet ievērojami apgrūtina molekulu veidošanos no joniem, jo, šķīdumu atšķaidot, samazinās jonu sadursmes varbūtība.

13. tabulā sakopotas dažu vāju elektrolītu disociācijas konstantes.

13. tabula

Dažu vāju elektrolītu disociācijas konstantes ūdens šķīdumos 25 °C temperatūrā

Elektrolīts		Disociācijas konstante	Elektrolīts		Disociācijas konstante
nosaukums	formula		nosaukums	formula	
Slāpekļpaskābe	HNO ₂	4 · 10 ⁻⁴	Ogļskābe	H ₂ CO ₃	K ₁ = 4,5 · 10 ⁻⁷ K ₂ = 4,7 · 10 ⁻¹¹
Ūdeņraža peroksīds	H ₂ O ₂	K ₁ ≅ 10 ⁻¹² K ₂ ≅ 10 ⁻²⁵	Etiķskābe	CH ₃ COOH	2 · 10 ⁻⁵
Silīcijskābe	H ₂ SiO ₃	K ₁ ≅ 10 ⁻¹⁰ K ₂ ≅ 10 ⁻²²	Fluorūdeņražskābe	HF	7 · 10 ⁻⁴
Sērpaskābe	H ₂ SO ₃	K ₁ = 2 · 10 ⁻² K ₂ = 6 · 10 ⁻⁸	Ciānūdeņražskābe (zilskābe)	HCN	8 · 10 ⁻¹⁰
Sērūdeņražskābe	H ₂ S	K ₁ = 6 · 10 ⁻⁸ K ₂ = 10 ⁻¹⁴	Amonija hidroksīds	NH ₄ OH	2 · 10 ⁻⁵
Ortofosforskābe	H ₃ PO ₄	K ₁ = 8 · 10 ⁻³ K ₂ = 6 · 10 ⁻⁸ K ₃ = 1 · 10 ⁻¹²			

86. **Stiprie elektrolīti.** Stiprie elektrolīti ūdens šķīdumos parasti ir pilnīgi disociēti. Tāpēc jonu skaits šajos šķīdumos ir lielāks nekā tādas pašas koncentrācijas vājo elektrolītu šķīdumos. Vājo elektrolītu šķīdumos jonu koncentrācija ir maza, attālum starp joniem lieli un jonu savstarpējā iedarbība niecīga, bet vidēji koncentrētos stipro elektrolītu šķīdumos vidējais attālums starp joniem ievērojami lielākās koncentrācijas dēļ ir relatīvi mazs. Piemēram, piesātināta nātrija hlorīda šķīdumā vidējais attālums starp joniem ir tikai divas reizes lielāks nekā NaCl kristālā. Turklāt

visai lieli ir jonu savstarpējās pievilksnās un atgrūšanās spēki. Tādos šķīdumos joni nav pilnīgi brīvi, jo kustību traucē savstarpējie pievilksnās spēki. Šis pievilksnās dēļ katru jonu ielenc lodveidīgs pretēji lādētu jonu «spiets», kuru sauc par jonu mākonī.

Ja nav ārējā elektriskā lauka, jonu mākonis ir simetrisks, un spēki, kas iedarbojas uz centrālo jonu, ir savstarpēji līdzsvaroti. Ja turpretī šķīdumu ievieto konstantā elektriskajā laukā, dažādi lādētie joni pārvietojas pretējos virzienos. Šādos apstākļos jons pārvietojas vienā virzienā, bet to aptverošais jonu mākonis — pretējā virzienā. Tā rezultātā jona mērķtiecīga pārvietošanās palēninās un samazinās jonu skaits, kas laika vienībā iziet caur šķīdumu, t. i., samazinās strāvas stiprums. Jo lielāka ir šķīduma koncentrācija, jo stiprāka ir jonu mākoņa bremsējošā ietekme uz šķīduma elektrovadītspēju. Kālija hlorīda disociācijas pakāpju vērtības 18°C temperatūrā, kas aprēķinātas pēc tā šķīdumu elektrovadītspējas, rāda, ka, koncentrācijai pieaugot, α vērtība samazinās:

KCl koncentrācija (n)	0,01	0,1	1	2
α (%)	94,2	86,2	75,6	71,2

Tomēr disociācijas pakāpes samazināšanās ir izskaidrojama nevis ar molekulu veidošanos, bet gan ar jonu mākoņa bremsējošās iedarbības pastiprināšanos. Sakarā ar to disociācijas pakāpi, kas noteikta, izdarot stipro elektrolītu elektrovadītspējas mērījumus vai lietojot kādu citu metodi, sauc par šķīetamo disociācijas pakāpi.

Līdzīgā veidā jonu savstarpējās pievilksnās un atgrūšanās spēki ietekmē arī osmotiskā spiediena lielumu, kurš, lai gan elektrolīts ir pilnīgi disociēts, tomēr ir mazāks, nekā varētu sagaidīt, daļiņu skaitam divkārt, trīskārt un vēl vairāk palielinoties. Tātad visas elektrolīta šķīduma īpašības, kas atkarīgas no jonu koncentrācijas, izpaužas tā, it kā jonu skaits šķīdumā būtu mazāks, nekā tas atbilst elektrolīta pilnīgai disociācijai.

Jonu stāvokļa novērtēšanai šķīdumā lieto lielumu, kuru sauc par aktivitāti.

Ar jona aktivitāti saprot tā efektīvo nosacīto koncentrāciju, kurai atbilstoši jons darbojas ķīmiskajās reakcijās. Jona aktivitāte a vienāda ar tā koncentrācijas C un aktivitātes koeficienta f reizinājumu:

$$a = fC$$

Aktivitātes koeficienti dažādiem joniem ir atšķirīgi. Turklāt tie mainās, mainoties apstākļiem, it īpaši šķīduma koncentrācijai. Koncentrētos šķīdumos aktivitātes koeficients parasti mazāks par vienu, bet, šķīdumu atšķaidot, tas tuvojas vienam. Ja f vērtība ievērojami mazāka par vienu, tas norāda, ka starp joniem notiek mijiedarbība, kura tos savstarpēji sasaista. Ja turpretī aktivitātes koe-

ficienta vērtība tuvojas vienam, jonu savstarpējā iedarbība ir ļoti vāja. Patiešām, ļoti atšķaidītos šķīdumos vidējie attālumi starp joniem ir tik lieli, ka praktiski nav novērojami jonu savstarpējās iedarbības spēki.

Atšķaidītos šķīdumos jonu daba maz ietekmē to aktivitātes koeficientu vērtību. Tuvināti var pieņemt, ka dotā jona aktivitātes koeficients ir atkarīgs tikai no jona lādiņa un šķīduma jonu stipruma I , kuru izsaka kā pussummu no visu šķīdumā esošo jonu koncentrāciju reizinājuma ar to lādiņu kvadrātu:

$$I = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

Aprēķināsim, piemēram, jonu stiprumu šķīdumam, kurā ir 0,1 mol/l nātrija hlorīda un 0,1 mol/l bārija hlorīda. Na^+ jonu koncentrācijā šķīdumā C_1 vienāda ar 0,1 mol/l, $z_1=1$; Ba^{2+} jonu koncentrācija $C_2 = 0,1$ mol/l, $z_2=2$; kopējā hlorīdjonu koncentrācija $C_3 = 0,1 + 0,1 \cdot 2 = 0,3$ mol/l, $z_3 = -1$. Tādā gadījumā:

$$I = \frac{1}{2}[0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,3(-1)^2] = \frac{1}{2}(0,1 + 0,4 + 0,3) = 0,4$$

14. tabulā sakopoti dažādi lādētu jonu aktivitātes koeficienti šķīdumos ar atšķirīgu jonu stiprumu. Izmantojot šajā tabulā uzrādītos lielumus, viegli noteikt, ka iepriekš aplūkotajā šķīdumā jonu, kuru lādiņš viens, — Na^+ un Cl^- aktivitātes koeficienti ir vienādi un to vērtība 0,82, bet jona, kura lādiņš divi, — Ba^{2+} aktivitātes koeficients ir 0,45.

14. tabula

Jonu aktivitātes koeficienti f dažāda jonu stipruma šķīdumos

Šķīduma jonu stiprums I	Jona lādiņš z			Šķīduma jonu stiprums I	Jona lādiņš z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21

Izmantojot aktivitāšu vērtības, ķīmiskā līdzsvara likumus var piemērot arī stipriem elektrolītiem. Tieši tā iespējams iegūt stipru skābju disociācijas konstantes. Disociācijas konstantes izteiksmē jonu un nedisociēto molekulu koncentrācijas aizstāj ar to aktivitātēm. Lai gan tādā veidā iegūtajiem lielumiem piemīt zināmā mērā formāls raksturs, šīs konstantes ir noderīgas, jo ļauj savā starpā salīdzināt stipru skābju īpašības. 15. tabulā apkopotas dažu stipru skābju disociācijas konstantes, kas izteiktas, izmantojot aktivitātes.

Dažu stipru skābju disociācijas konstantes ūdens šķīdumos
25 °C temperatūrā

Skābe	Formula	Disociācijas konstante K
Slāpekļskābe	HNO_3	43,6
Bromūdeņražskābe	HBr	10^9
Jodūdeņražskābe	HI	10^{11}
Permangānskābe	HMnO_4	200
Sērskābe	H_2SO_4	$K_1=1000 \quad K_2=10^{-2}$
Hlorūdeņražskābe	HCl	10^7

87. Skābju, bāzu un sāļu īpašības no elektrolītiskās disociācijas teorijas viedokļa. Aplūkosim no elektrolītiskās disociācijas teorijas viedokļa tādu vielu īpašības, kuras ūdens šķīdumos izturas kā elektrolīti.

Skābes. Skābēm raksturīgas šādas kopīgas īpašības:

- spēja reaģēt ar bāzēm, veidojot sāļus;
- spēja reaģēt ar dažiem metāliem, izdalot ūdeņradi;
- spēja mainīt indikatoru krāsu, piemēram, nokrāsot lakmusu sarkanā krāsā;
- skāba garša.

Disociējot jebkurai skābei, veidojas ūdeņraža joni. Tāpēc visas tās īpašības, kas kopīgas skābju ūdens šķīdumiem, jāizskaidro ar hidratētu ūdeņraža jonu klātieni. Tie krāso lakmusu sarkanā krāsā, piešķir skābēm skābu garšu utt. Likvidējot ūdeņraža jonus, piemēram, ar neutralizāciju, izzūd arī skābju īpašības. Tāpēc elektrolītiskās disociācijas teorijā skābes definētas šādi: *skābes ir elektrolīti, kas, disociējot ūdens šķīdumos, veido ūdeņraža jonus.*

Stiprām skābēm, kas praktiski pilnīgi disociētas, skābju īpašības izteiktas sevišķi spilgti, bet vājām skābēm tās izteiktas mazāk. Jo labāk skābe disociē, t. i., jo lielāka tās disociācijas konstante, jo tā stiprāka.

Salīdzinot 13. un 15. tabulā uzrādītos lielumus, var ievērot, ka skābju disociācijas konstantes mainās ļoti plašā intervālā. Tā, piemēram, ciānūdeņražskābes disociācijas konstante ir daudzas reizes mazāka nekā etiķskābes disociācijas konstante. Tāpēc arī etiķskābe ir daudz stiprāka par ciānūdeņražskābi, kaut arī tās abas ir vājas skābes. Ja salīdzina sērskābes H_2SO_4 pirmo un otro disociācijas konstanti, var konstatēt, ka, vērtējot pēc pirmās disociācijas stadijas, sērskābe ir stipra skābe, bet, vērtējot pēc otrās disociācijas stadijas — vāja skābe. Skābes, kuru disociācijas konstantes atrodas intervālā no 10^{-4} līdz 10^{-2} , dažreiz sauc par vājēji stiprām skābēm. Pie tām pieskaita, piemēram, ortofosforskābi un sērphosforskābi (vērtējot disociācijas pirmo stadiju).

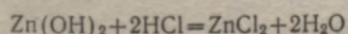
Bāzes. Bāzu ūdens šķīdumiem ir šādas kopīgas īpašības:

- spēja reaģēt ar skābēm, veidojot sāļus;
- spēja mainīt indikatoru krāsu, bet citādi, nekā to maina skābes (lakmuss, piemēram, nokrāsojas zilā krāsā);
- īpatnēja «ziepju garša».

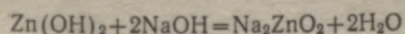
Tā kā visiem bāzu šķīdumiem kopīga ir hidroksīdjonu klātie, tad tie arī nosaka bāzu kopīgās īpašības. Tāpēc no elektrolītiskās disociācijas teorijas viedokļa bāzes ir elektrolīti, kas ūdens šķīdumos disociē, atšķēļot hidroksīdjonus.

Bāzes stiprums, tāpat kā skābes stiprums, atkarīgs no disociācijas konstantes lieluma. Jo lielāka kādas bāzes disociācijas konstante, jo šī bāze stiprāka.

Eksistē arī hidroksīdi, kas spēj reaģēt un veidot sāļus ne tikai ar skābēm, bet arī ar bāzēm. Pie tādiem hidroksīdiem pieskaitāms cinka hidroksīds. Tam reaģējot, piemēram, ar sālsskābi, veidojas cinka hlorīds:

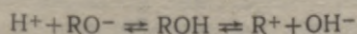


bet, reaģējot ar nātrija hidroksīdu, veidojas nātrija cinkāts:



Hidroksīdus, kuriem piemīt šāda īpašība, sauc par amfotēriem hidroksīdiem vai amfotēriem elektrolītiem. Bez jau pieminētā cinka hidroksīda pie šīs grupas pieskaitāmi alumīnija, hroma (III) un dažu citu metālu hidroksīdi.

Amfoteritāti izskaidro ar to, ka amfotēro elektrolītu molekulās metāla un skābekļa saites stiprums maz atšķiras no skābekļa un ūdeņraža saites stipruma. Tāpēc tādas molekulas disociācija iespējama abu šo saišu vietās. Ja amfotēro elektrolītu apzīmē ar formulu ROH, tā disociācija var attēlot ar šādu shēmu:



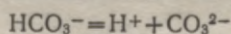
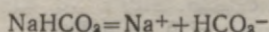
Tādējādi amfotēra elektrolīta šķīdumā pastāv sarežģīts līdzsvars starp disociācijas produktiem, kas veidojušies elektrolītam disociējot kā pēc skābes tipa, tā bāzes tipa.

Amfotēras īpašības piemīt arī dažiem organiskajiem savienojumiem. Svarīga nozīme šai parādībai ir bioķīmijā, jo, piemēram, olbaltumvielas ir amfotēri elektrolīti.

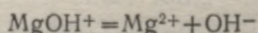
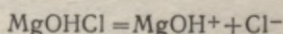
Sāļi. Sāļus var definēt kā elektrolītus, kas, šķīstot ūdenī, disociē un atšķēļ pozitīvus jonus, kuri atšķiras no ūdeņraža joniem, un negatīvus jonus, kas atšķiras no hidroksīdjoniem. Tādu jonu, kas kopīgi visu sāļu ūdens šķīdumiem, nav; tāpēc arī sāļiem nav kopīgu īpašību. Sāļi parasti labi disociē, pie tam disociācija ir jo pilnīgāka, jo mazāks ir sāli veidojošo jonu lādiņš.

Šķīdinot skābes sāļus, šķīdumā veidojas metālu katjoni, skābes atlikuma saliktie anjoni, kā arī joni, kas rodas, disociējot šiem saliktajiem skābju atlikumiem, to skaitā H^+ joni. Piemēram,

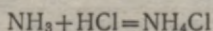
šķīdinot nātrija hidroģēnkarbonātu, disociācija noris saskaņā ar šādiem vienādojumiem:



Disociējot bāziskajiem sāļiem, veidojas skābes anjoni un salikti katjoni, kas sastāv no metāla un hidroksogrupām. Šie saliktie katjoni var disociēt tālāk, tāpēc bāzisko sāļu šķīdumos vienmēr ir OH^- joni. Piemēram, šķīdinot magnija hidroksohlorīdu, disociācija noris saskaņā ar šādiem vienādojumiem:

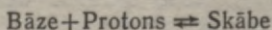


Tādā veidā elektrolītiskās disociācijas teorija izskaidro skābju kopīgās īpašības ar ūdeņraža jonu klātieni skābju šķīdumos, bet bāzu kopīgās īpašības — ar hidroksīdjonu klātieni bāzu šķīdumos. Taču šo izskaidrojumu nevar vispārināt, jo ir zināmas ķīmiskās reakcijas, kuras noris ar skābju vai bāzu līdzdalību un kurām elektrolītiskās disociācijas teorija nav piemērojama. Skābes un bāzes var savstarpēji reaģēt, nebūdamas disociētas jons. Tā, piemēram, bezūdens hlorūdeņradis, kas sastāv tikai no nedisociētām molekulām, viegli reaģē ar bezūdens bāzēm. Turklāt zināmas vielas, kas uzrāda bāzu īpašības, lai gan to sastāvā nav hidroksogrupu. Piemēram, amonjaks reaģē ar skābēm, veidojot sāļus (amonija sāļus), kaut arī tā sastāvā nav OH^- grupu. Tā ar hlorūdeņradi tas veido tipisku sāli — amonija hlorīdu:



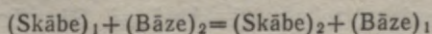
Pētot šāda veida reakcijas, kā arī reakcijas, kas noris bezūdens vidē, izveidojās vispārinātāks priekšstats par skābēm un bāzēm. Viena no svarīgākajām mūsdienu skābju un bāzu teorijām ir 1923. gadā izvirzītā protolītiskā teorija.

Saskaņā ar protolītisko teoriju skābe ir protona donors, t. i., daļiņa (molekula vai jons), kas spēj atšķelt ūdeņraža jonu — protonu, bet bāze ir protona akceptors, t. i., daļiņa (molekula vai jons), kas protonu spēj pievienot. Sakarību, kas pastāv starp skābi un bāzi, parāda šāda shēma:

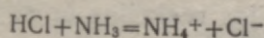


Šādā attiecībā saistīto bāzi un skābi sauc par protolītisko pāri. Tas sastāv no skābes un tai atbilstošās (korespondējošās) bāzes. Piemēram, skābei H_2SO_4 atbilstošā bāze ir jons HSO_4^- .

Reakciju starp skābi un bāzi protolītiskā teorijā attēlo ar šādu shēmu:

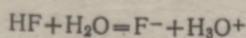
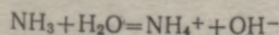


Tā, piemēram, reakcijā

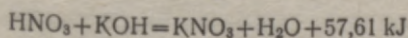
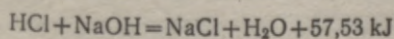


Cl^- jons ir bāze, kas atbilst skābei HCl, bet NH_4^+ jons ir skābe, kuras atbilstošā bāze ir NH_3 .

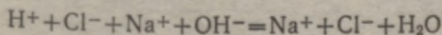
Protolītiskās teorijas būtība ietverta tēzē, ka viela izturas kā skābe vai bāze atkarībā no tā, ar kādu citu vielu tā reaģē. Svarīgākais faktors te ir tās saites enerģija, kura protonu saista ar pārējo vielas molekulas daļu. Tā rindā NH_3 — H_2O — HF šī enerģija ir vislielākā NH_3 molekulā, bet vismazākā HF molekulā. Tāpēc maisījumā ar NH_3 ūdens darbojas kā skābe, bet maisījumā ar HF — kā bāze.



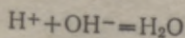
88. Jonu vienādojumi. Neitralizējot jebkuru stipru skābi ar jebkuru stipru bāzi, uz katru reakcijā iegūtā ūdens molu izdalās ap-
tuveni 57,6 kJ siltuma:



Tas liecina, ka tamlīdzīgas reakcijas faktiski reducējamas uz vienu ķīmisku procesu. Šī procesa vienādojumu var iegūt, sīkāk aplūkojot vienu no iepriekš minētajām reakcijām, piemēram, pirmo. Pārraksta reakcijas vienādojumu, stipros elektrolītus rakstot jonu veidā, jo tie šķīdumā eksistē jonu veidā, bet vājos elektrolītus — molekulārā veidā, jo tie šķīdumos ir galvenokārt molekulu veidā (ūdens ir ļoti vājš elektrolīts, sk. 90. §):

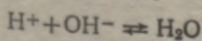


Aplūkojot iegūto vienādojumu, redzams, ka reakcijas gaitā ar Na^+ un Cl^- joniem nenorisinās nekādas izmaiņas. Tāpēc pārraksta reakcijas vienādojumu vēlreiz, izslēdzot šos jonus no abām vienādojuma pusēm. Iegūst šādu vienādojumu:



Tādā veidā jebkuras stipras skābes neitralizācija ar jebkuru stipru bāzi izsakāma ar vienu un to pašu procesu — ūdens molekulas veidošanās no ūdeņraža joniem un hidroksidjoniem. Sa-
protams, ka arī šo reakciju siltumefektiem jābūt vienādiem.

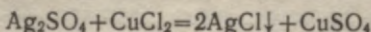
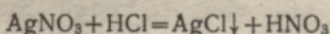
Precīzāk izsakoties, ūdens veidošanās reakcija no joniem ir apgriezenisks process, kuru attēlo vienādojums



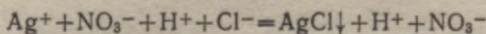
Tomēr, kā mēs turpmāk redzēsim, ūdens ir ļoti vājš elektrolīts un tā disociācijas pakāpe ir ļoti niecīga. Citiem vārdiem, līdzsvars

starp ūdens molekulām un joniem stipri novirzīts molekulu rašanās virzienā. Tāpēc stipru skābju neutralizācijas reakcijas ar stiprām bāzēm praktiski noris līdz galam.

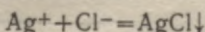
Sajaucot kāda sudraba sāls šķīdumu ar sālsskābi vai kāda sālsskābes sāls šķīdumu, vienmēr veidojas raksturīgas baltas sudraba hlorīda bieziņveida nogulsnes:



Arī šādas reakcijas iespējams reducēt līdz vienam procesam. Lai iegūtu šī procesa jonu vienādojumu, pārraksta, piemēram, pirmās reakcijas vienādojumu, tāpat kā iepriekšējā piemērā, lai stiprie elektrolīti būtu jonu veidā, bet vielas, kas atrodas nogulsnēs, molekulārā veidā:

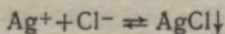


Kā redzams, reakcijas gaitā nemainās H^+ un NO_3^- joni, tāpēc tos izslēdz no vienādojuma abām pusēm un reakcijas vienādojumu pārraksta vēlreiz:



Tas arī ir aplūkotā procesa jonu vienādojums.

Arī šajā gadījumā jāņem vērā, ka sudraba hlorīda nogulsnes atrodas līdzsvarā ar šķīdumā esošajiem Ag^+ un Cl^- joniem, jo process, ko attēlo iepriekšējais vienādojums, ir apgriezenisks:



Tomēr sudraba hlorīda mazās šķīdības dēļ līdzsvars ļoti stipri novirzīts pa labi. Tāpēc var uzskatīt, ka AgCl veidošanās no joniem praktiski noris līdz galam.

AgCl veidošanās novērojama vienmēr, kad vienā šķīdumā ievērojamās koncentrācijās atrodas Ag^+ un Cl^- joni. Tāpēc ar sudraba joniem var konstatēt Cl^- jonu klāteni šķīdumā, un otrādi, izmantojot hloridjonus, iespējams noteikt sudraba jonus. Cl^- jons tātad ir reaktīvs Ag^+ jona pierādīšanai, bet Ag^+ jons — reaktīvs Cl^- jona pierādīšanai.

Turpmāk mēs plaši izmantosim elektrolītu reakciju vienādojumu pierakstu jonu vienādojuma veidā.

Lai uzrakstītu jonu vienādojumus, jāzina, kādi sāļi ūdenī šķīst un kādi ir praktiski nešķīstoši. Vispārīgs raksturojums svarīgāko sāļu šķīdībai ūdenī dots 16. tabulā.

Jonu vienādojumi ļauj izprast starp elektrolītiem norisošo reakciju īpatnības. Par piemēriem izmantosim dažas reakcijas, kas noris ar vāju skābju un bāzu līdzdalību.

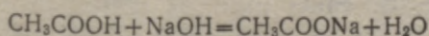
Kā jau iepriekš aizrādīts, jebkuras stipras skābes neutralizācija ar stipru bāzi izraisa vienu un to pašu siltumefektu, jo neutralizācijas process visos gadījumos ir reducējams uz vienu ķī-

Nozīmīgāko sāļu šķīdība ūdenī

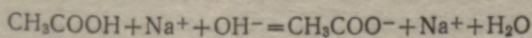
Anjoni un katjoni	Sāļu šķīdība
NO ₃ ⁻ Cl ⁻	Visi sāļi šķīstoši Visi sāļi šķīstoši, izņēmums — AgCl, CuCl, PbCl ₂ un Hg ₂ Cl ₂
SO ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻ Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Visi sāļi šķīstoši, izņēmums — BaSO ₄ , SrSO ₄ un PbSO ₄ ; mazšķīstošs CaSO ₄ Šķīst tikai nātrija, kālija un amonija normālie sāļi Šķīst tikai nātrija, kālija un amonija normālie sāļi Šķīstoši gandrīz visi sāļi

misko reakciju — ūdens molekulu veidošanos no ūdeņraža joniem un hidroksīdjoniem. Turpretī, neitralizējot stipru skābi ar vāju bāzi vai vāju skābi ar stipru vai vāju bāzi, siltumefekti ir atšķirīgi. Uzrakstīsim tādu reakciju jonu vienādojumus.

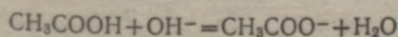
Vājas skābes (etiķskābes) neitralizācija ar stipru bāzi (nātrija hidroksīdu):



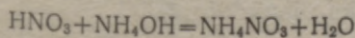
Stiprie elektrolīti šajā reakcijā ir nātrija hidroksīds un reakcijā izveidojies sāls, bet vājie elektrolīti ir skābe un ūdens.



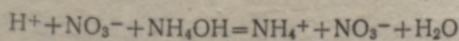
Kā redzams, reakcijas gaitā nemainās vienīgi nātrija joni. Tāpēc jonu vienādojums uzrakstāms šādā veidā:



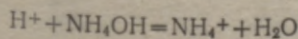
Stipras skābes (slāpekļskābes) neitralizācija ar vāju bāzi (amonija hidroksīdu):



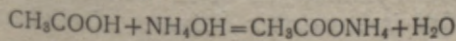
Seit jonu veidā jāraksta skābes un reakcijā iegūtā sāls formula, bet molekulu veidā — amonija hidroksīds un ūdens:



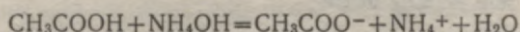
Reakcijas gaitā nemainās NO₃⁻ joni. Tos atmetot, iegūst jonu vienādojumu:



Vājas skābes (etiķskābes) neitralizācija ar vāju bāzi (amonija hidroksīdu):

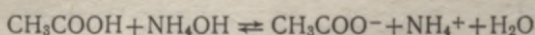
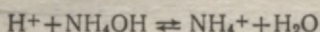
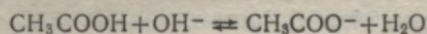


Sajā reakcijā visas vielas, izņemot reakcijā iegūto sāli, ir vāji elektrolīti. Vienādojums jonu veidā ir šāds:

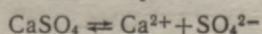


Salīdzinot savā starpā iegūtos jonu vienādojumus, redzams, ka tie ir atšķirīgi. Tāpēc saprotams, ka dažādi ir arī aplūkoto reakciju siltumefekti.

Kā jau norādīts, stipru skābju neitralizācijas reakcijas ar stiprām bāzēm, kuru gaitā ūdeņraža joni un hidroksidjoni savienojas, veidojot ūdens molekulas, praktiski noris līdz galam. Turpretī neitralizācijas reakcijas, kurās kaut vai viena no izejvielām ir vājš elektrolīts un kurās mazdisociētas vielas molekulas atrodas ne tikai reakcijas jonu vienādojuma labajā pusē, bet arī tā kreisajā pusē, — nenoris līdz galam. Šajās reakcijās iestājas līdzsvars starp izveidojušos sāli, no vienas puses, un skābi un bāzi, no otras puses. Tāpēc šādu reakciju vienādojumus pareizāk rakstīt kā apgriezenisku reakciju vienādojumus:



89. Šķīdības reizinājums. Mēs zinām (sk. 73. §), ka, šķīdinot cietu vielu ūdenī, šķīšana apstājas, kad šķīdums kļūst piesātināts, t. i., kad starp šķīdināmo vielu un tās pašas vielas šķīdumā esošajām molekulām iestājas līdzsvars. Šķīdinot elektrolītu, piemēram, sāli, šķīdumā pāriet nevis molekulas, bet joni; tātad arī līdzsvars piesātinātā šķīdumā iestājas starp cieto sāli un šķīdumā pārgājušajiem joniem. Piemēram, piesātinātā kalcija sulfāta šķīdumā izveidojas šāds līdzsvars:



ciets sāls joni šķīdumā

Šī procesa līdzsvara konstanti izsaka vienādojums

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

Daļas saucējs — cietā sāls koncentrācija — ir konstants lielums, tāpēc to var ietvert konstantes sastāvā. Tad, apzīmējot

$$K[\text{CaSO}_4] = K'$$

iegūst

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K'$$

Tātad elektrolīta piesātinātā šķīdumā tā jonu koncentrāciju reizinājums noteiktā temperatūrā ir konstants lielums. Šis lielums

kvantitatīvi raksturo elektrolīta šķīšanas spēju; to sauc par elektrolīta šķīdības reizinājumu un apzīmē ar burtiem SR .

Aizstājot lielumu K' ar SR_{CaSO_4} , iegūst

$$SR_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Šķīdības reizinājuma skaitlisko vērtību nav grūti atrast, ja zināma attiecīgā elektrolīta šķīdība. Piemēram, kalcija sulfāta šķīdība 20 °C temperatūrā ir $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Tas nozīmē, ka piesātinātā šķīdumā katra jona Ca^{2+} un SO_4^{2-} koncentrācija ir vienāda ar $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Sāls šķīdības reizinājums tātad ir šāds:

$$SR_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

Tikko izdarītais aprēķins, kas pamatojas uz klasisko elektrolītiskās disociācijas teoriju, nav pilnīgi precīzs, jo aprēķinā nav ņemta vērā starp joniem darbojošos elektrostātisko spēku ietekme uz elektrolīta šķīdību. Ja ņem vērā šo ietekmi, t. i., ja Ca^{2+} un SO_4^{2-} koncentrāciju vietā sareizina to aktivitātes piesātinātā šķīdumā, iegūst nedaudz mazāku lielumu. Precizētais SR_{CaSO_4} lielums ir $1,3 \cdot 10^{-4}$.

Ļoti maz šķīstošu elektrolītu gadījumā šo spēku ietekmi var neievērot.

Tajos gadījumos, kad elektrolīts satur divus vai vairākus viēnādus jonus, šo jonu koncentrācija, aprēķinot šķīdības reizinājumu, jāņem attiecīgajā pakāpē, piemēram,

$$SR_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Zinot šķīdības reizinājumu, rodas iespēja atrisināt daudzus jautājumus, kam sakars ar nogulšņu veidošanos vai izšķīšanu ķīmiskajās reakcijās; tas sevišķi svarīgi analītiskajā ķīmijā. Tomēr jāņem vērā, ka šķīdības reizinājums, kas aprēķināts, neņemot vērā aktivitātes koeficientus, ir konstants lielums tikai mazšķīstošiem elektrolītiem, ja citu šķīdumā esošo jonu koncentrācijas ir nelielas. Tas izskaidrojams tādējādi, ka aktivitātes koeficientu vērtības tuvojas vienam tikai ļoti atšķaidītos šķīdumos (sk. 230. lpp.). Labi šķīstošiem elektrolītiem jonu koncentrāciju reizinājums

17. tabula

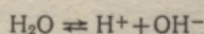
Vielu šķīdības reizinājumi 25 °C temperatūrā

Savienojums	Šķīdības reizinājums	Savienojums	Šķīdības reizinājums
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-19}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuS	$3,2 \cdot 10^{-38}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	Cu ₂ S	$2 \cdot 10^{-46}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	HgS	10^{-52}
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	ZnS	10^{-23}

piesātinātā šķīdumā var stipri mainīties atkarībā no citu vielu klātienēs. Šis novirzes rodas jonu aktivitātes koeficientu maiņas dēļ. Tāpēc aprēķini, kas izdarīti pēc šķīdības reizinājuma, neņemot vērā aktivitātes koeficientus, šajos gadījumos dod kļūdainus rezultātus.

17. tabulā uzrādīti dažu ūdenī mazšķīstošu savienojumu šķīdības reizinājumi.

90. Ūdens disociācija. Ūdeņraža eksponents. Tīrs ūdens ļoti slikti vada elektrisko strāvu, bet tā elektrovadītspēja tomēr ir izmērāma. Niecīgā elektrovadītspēja izskaidrojama ar ūdens vājo disociāciju ūdeņraža jonus un hidroksīdjonos:



Pēc tīra ūdens elektrovadītspējas var aprēķināt ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu koncentrāciju ūdenī. 25 °C temperatūrā tā ir vienāda ar 10^{-7} mol/l.

Uzraksta ūdens disociācijas konstantes izteiksmi:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Pārraksta šo vienādojumu šādi:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]K$$

Tā kā ūdens disociācijas pakāpe ir ļoti maza, tad nedisociēto H_2O molekulu koncentrācija ūdenī praktiski vienāda ar ūdens kopējo koncentrāciju, t. i., ar 55,55 mol/l (1 l ir 1000 g ūdens, t. i., $1000 : 18,02 = 55,55$ moli). Atšķaidītos ūdens šķīdumos ūdens koncentrāciju var pieņemt tādu pašu kā tīram ūdenim. Tāpēc, aizvietojojot iepriekšējā vienādojumā reizinājumu $[\text{H}_2\text{O}]K$ ar jaunu konstanti $K_{\text{H}_2\text{O}}$, iegūst, ka

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Iegūtais vienādojums rāda, ka ūdenim un atšķaidītiem ūdens šķīdumiem nemainīgā temperatūrā ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu koncentrāciju reizinājums ir konstants lielums. So pastāvīgo lielumu sauc par ūdens jonu reizinājumu. Tā skaitliskā vērtība viegli aprēķināma, ievietojot iepriekšējā vienādojumā ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu koncentrācijas. Tīrā ūdenī 25 °C temperatūrā $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Tāpēc norādītajā temperatūrā:*

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Šķīdumus, kuros ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu koncentrācijas ir vienādas, sauc par neitrāliem šķīdumiem. 25 °C temperatūrā,

* Temperatūru palielinot, ūdens jonu reizinājuma skaitliskā vērtība pieaug. 100 °C temperatūrā tā sasniedz $5,5 \cdot 10^{-13}$.

kā jau iepriekš minēts, neitrālos šķīdumos kā ūdeņraža jonu, tā arī hidroksīdjonu koncentrācija ir 10^{-7} mol/l. Skābos šķīdumos ūdeņraža jonu koncentrācija ir lielāka, bet sārmainos šķīdumos lielāka ir hidroksīdjonu koncentrācija. Tomēr, lai kāda arī būtu šķīduma reakcija, ūdeņraža jonu un hidroksīdjonu koncentrāciju reizinājums vienmēr ir konstants lielums.

Ja, piemēram, ņiram ūdenim pieliek tik daudz skābes, lai ūdeņraža jonu koncentrācija pieaugtu līdz 10^{-3} mol/l, tad hidroksīdjonu koncentrācijai jāsamazinās tā, lai $[H^+][OH^-]$ reizinājums paliktu vienāds ar 10^{-14} .

Tātad šajā šķīdumā hidroksīdjonu koncentrācija ir šāda:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Un otrādi, ja pieliek ūdenim sārmu un tā palielina hidroksīdjonu koncentrāciju, piemēram, līdz 10^{-5} mol/l, tad ūdeņraža jonu koncentrācija samazinās:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ mol/l}$$

No šiem piemēriem redzams, ja ir zināma ūdeņraža jonu koncentrācija kādā ūdens šķīdumā, tad līdz ar to ir noteikta arī hidroksīdjonu koncentrācija. Tāpēc tiklab skābuma, kā sārmainības pakāpi šķīdumos var kvantitatīvi raksturot ar ūdeņraža jonu koncentrāciju:

Neitrāls šķīdums $[H^+] = 10^{-7}$ mol/l

Skābs šķīdums $[H^+] > 10^{-7}$ mol/l

Sārmainis šķīdums $[H^+] < 10^{-7}$ mol/l

Šķīduma skābumu vai sārmainību var izteikt ar citu ērtāku paņēmieni — ūdeņraža jonu koncentrāciju aizstāj ar tās decimālogaritmu, kas ņemts ar pretējo zīmi. Šo lielumu sauc par ūdeņraža eksponentu un apzīmē ar pH:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Piemēram, ja $[H^+] = 10^{-5}$ mol/l, tad $pH = 5$; ja $[H^+] = 10^{-9}$ mol/l, tad $pH = 9$ utt. No teiktā saprotams, ka neitrālā šķīdumā ($[H^+] = 10^{-7}$ mol/l) $pH = 7$. Skābos šķīdumos $pH < 7$ un tas ir jo mazāks, jo skābāks šķīdums. Turpretī sārmainos šķīdumos $pH > 7$ un tas ir jo lielāks, jo lielāka šķīduma sārmainība.

pH mērīšanai ir dažādas metodes. Aptuveni šķīdumu reakciju var noteikt ar speciāliem reagentiem, kurus sauc par indikatoriem un kuri maina krāsu atkarībā no ūdeņraža jonu koncentrācijas. Visvairāk lietotie indikatori ir metiloranžā, metilsarkanā un fenolftaleīns. 18. tabulā dots dažu indikatoru raksturojums.

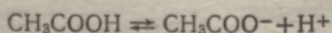
Svarīgākie indikatori

Indikatora nosaukums	Indikatora krāsa dažādās vidēs		
	skābā vidē	neitrālā vidē	sārmainā vidē
Metiloranža	Sarkana (pH < 3,1)	Oranža (3,1 < pH < 4,4)	Dzeltena (pH > 4,4)
Metilsarkanā	Sarkana (pH < 4,2)	Oranža (4,2 < pH < 6,3)	Dzeltena (pH > 6,3)
Fenoltaleīns	Bezkrāsains (pH < 8)	Bāla aveņsarkana (8,0 < pH < 9,8)	Aveņsarkana (pH > 9,8)
Lakmuss	Sarkana (pH < 5)	Violeta (5 < pH < 8)	Zila (pH > 8)

Daudzos procesos pH lielumam ir svarīga nozīme. Tā, piemēram, cilvēka un dzīvnieku asinīm ir noteikta konstanta pH vērtība. Augi var normāli augt un attīstīties tikai tad, ja augsnes šķīduma pH vērtības atrodas noteiktā, šīs sugas augiem raksturīgā intervālā. Dabisko ūdeņu īpašības, bet jo sevišķi to korozijas aktivitāte, lielā mērā atkarīga no vides pH.

91. Jonu līdzsvara nobīde. Līdzsvars elektrolītu šķīdumos, tāpat kā jebkurš ķīmiskais līdzsvars, saglabājas nemainīgs tik ilgi, kamēr nemainās apstākļi, kas nosaka šo līdzsvaru. Apstākļu maiņa izraisa tūlītēju līdzsvara stāvokļa maiņu.

Tā, piemēram, līdzsvars mainās, mainoties viena līdzsvarā esošā jona koncentrācijai. Tai palielinoties, norisinās process, kura gaitā šie joni tiek saistīti. Piemēram, ja etiķskābes šķīdumā, kura disociē atbilstoši vienādojumam:



ievada kādu šīs pašas skābes sāli, tā palielinot CH_3COO^- jona koncentrāciju, tad saskaņā ar Le Šateljē principu līdzsvars novirzās pa kreisi, t. i., etiķskābes disociācijas pakāpe samazinās. No tā izriet, ka vienādnosaukuma jonu (t. i., tādu jonu, kas vienādi ar vienu no elektrolīta veidotajiem joniem) ievadišana vāja elektrolīta šķīdumā samazina elektrolīta disociācijas pakāpi. Turpretī viena jona koncentrācijas samazināšana izraisa jaunu molekulu disociāciju. Piemēram, ievadot minētās skābes šķīdumā hidroksidjonus, skābes disociācija palielinās ūdeņraža jonu saistīšanas dēļ.

Līdzīgu līdzsvara izjaukšanu novēro arī mazšķīstošu elektrolītu gadījumā — vienmēr, tikko mazšķīstošā elektrolīta jonu koncentrāciju reizinājums šķīdumā pārsniedz tā šķīdības reizinājumu, veidojas nogulsnes. Ja piesātinātam kalcija sulfāta šķīdumam pievieno kādu citu labi šķīstošu elektrolītu, kura sastāvā arī ir sulfājons, piemēram, kālija sulfātu, tad SO_4^{2-} jonu koncentrācijas pieauguma dēļ līdzsvars pārvietojas CaSO_4 kristālu veidošanās virzienā un Ca^{2+} un SO_4^{2-} izdalās no šķīduma, veidojot nogulsnes.

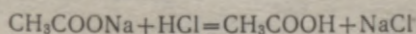
Izgulsnēšanās turpinās tik ilgi, līdz jonu koncentrāciju reizinājums šķīdumā kļūst vienāds ar CaSO_4 šķīdības reizinājumu. Tā rezultātā kalcija sulfāta daudzums šķīdumā samazinās.

Tādējādi *elektrolīta šķīdība samazinās, ja šķīdumā ievada vienādnosaukuma jonus*. Izņēmums ir tie gadījumi, kad ievadītie joni saista kādu no šķīdumā jau esošajiem joniem, veidojot sarežģītākus (kompleksos) jonus (sk. XVIII nod.).

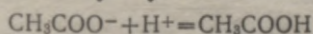
Pamatojoties uz aplūkotajiem piemēriem, var izdarīt šādu vispārīgu secinājumu.

Lai starp elektrolītiem norisētu ķīmiska reakcija, kādam no šķīdumā esošajiem joniem obligāti jāizdalās no šķīduma. Tas var notikt, veidojoties vai nu vāji disociētām vielām, vai arī nogulsnēm vai gāzei, kas izdalās no šķīduma. Citiem vārdiem, reakcijas elektrolītu šķīdumos vienmēr noris mazdisociētu vai mazšķīstošu vielu rašanās virzienā.

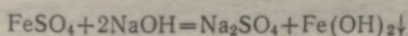
No teiktā arī izriet, ka stipras skābes izspiež vājās skābes no to sāļu šķīdumiem. Piemēram, nātrija acetātam reaģējot ar sālskābi, etiķskābes veidošanās reakcija praktiski noris līdz galam:



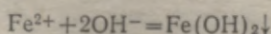
Šīs reakcijas jonu vienādojums



Analoģiski noris reakcijas starp stiprām bāzēm un vāju bāzu sāļiem. Piemēram, nātrija hidroksīdam reaģējot ar dzelzs(II) sulfātu, izgulsnējas dzelzs(II) hidroksīds

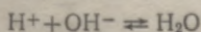


vai jonu vienādojuma veidā:

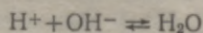
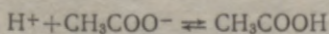


Šī reakcija ir ne tikai vāja elektrolīta, bet arī mazšķīstoša elektrolīta veidošanās piemērs.

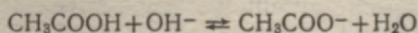
No visa iepriekš teiktā kļūst skaidra atšķirība, kāda pastāv starp neitralizācijas reakcijām, kuras noris, neitralizējot stipru skābi ar stipru bāzi, un neitralizācijas reakcijām, kurās kaut vai viena no izejvielām ir vājš elektrolīts. Stipru skābi neitralizējot ar stipru bāzi, šķīdumā rodas tikai viens vājš elektrolīts — ūdens. Līdzsvars



šajā gadījumā stipri novirzīts pa labi un reakcija praktiski noris līdz galam. Turpretī, neitralizējot vāju skābi vai vāju bāzi, šķīdumā ir vismaz divi vāji elektrolīti — ūdens un vāja skābe vai vāja bāze. Piemēram, etiķskābi neitralizējot ar stipru bāzi, šķīdumā iestājas divi līdzsvāri:

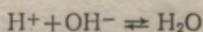
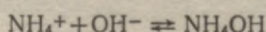


Ūdeņraža jons tādā veidā var saistīties etiķskābes vai ūdens molekulās. CH_3COO^- un OH^- joni it kā «konkurē» savā starpā, lai saistītu H^+ jonu. Tāpēc šajā gadījumā neitralizācijas reakcija nenoris līdz galam, bet gan līdz momentam, kad iestājas līdzsvars:

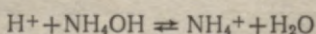


Tomēr šis līdzsvars stipri novirzīts pa labi, jo ūdens ir ievērojami vājāks elektrolīts nekā etiķskābe, un H^+ jonu saistišana ūdens molekulās noris pilnīgāk nekā to saistišana etiķskābes molekulās.

Neitralizējot vāju bāzi — amonija hidroksīdu — ar stipru skābi, šķīdumā tāpat iestājas divi līdzsvaru:

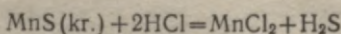


Šeit savā starpā konkurē NH_4^+ un H^+ joni, kuri abi saista nedisociētā molekulā hidroksīdjonu. Tā rezultātā arī šī reakcija nenoris līdz galam, bet tikai līdz līdzsvara stāvoklim:

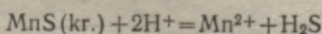


Tomēr, tā kā ūdens ir ievērojami vājāks elektrolīts nekā NH_4OH , līdzsvars novirzīts stipri pa labi.

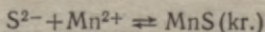
Līdzīgi procesi vērojami arī reakcijās, kuru gaitā mazšķīstoša viela pārvēršas šķīstošā, bet vāji disociētā produktā. Pie šādām reakcijām pieskaitāma, piemēram, dažu metālu sulfīdu šķīšana sālsskābē. Tā mangāna(II) sulfīda reakciju ar sālsskābi var attēlot ar vienādojumu



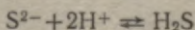
vai



Viena no izejvielām šeit ir mazšķīstošais elektrolīts MnS , kuram veidojoties tiek saistīti S^{2-} joni, tā novirzot reakciju pa kreisi. No otras puses, veidojoties vājam elektrolītam H_2S , arī tiek saistīti S^{2-} joni, bet tas savukārt novirza reakciju pa labi. Tātad S^{2-} joni šajā procesā piedalās divās konkurējošās reakcijās, kuru rezultātā iestājas divi līdzsvara stāvokļi:



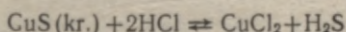
un



Aplūkotās reakcijas virziens atkarīgs no tā, kura no abām vielām — H_2S vai MnS — ciešāk saista S^{2-} jonus. Sērūdeņraža summārā disociācijas konstante $K = K_1 K_2 = 6 \cdot 10^{-22}$ (sk. 13. tab.), bet MnS šķīdības reizinājums $2,5 \cdot 10^{-10}$ (sk. 17. tab.). No šiem

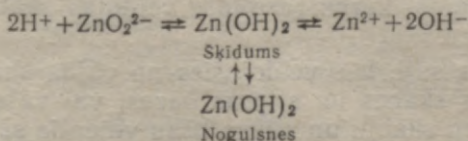
lielumiem skaidri redzams, ka sērūdeņraža molekulās S^{2-} joni saistīti daudz pilnīgāk nekā MnS molekulās. Tāpēc aplūkotā reakcija noris virzienā pa labi — mangāna(II) sulfīds šķīst sālsskābē.

Analoģisks dubults līdzsvars iestājas arī sistēmā sālsskābevara(II) sulfīds. Bet šajā gadījumā vara(II) sulfīda CuS šķīdības reizinājums ir ļoti mazs — $3,2 \cdot 10^{-38}$ (sk. 17. tab.). Tāpēc CuS molekulās S^{2-} joni saistīti pilnīgāk nekā sērūdeņraža molekulās un sistēmas

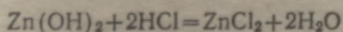


līdzsvars novirzīts pa kreisi, t. i., vara(II) sulfīds sālsskābē nešķīst.

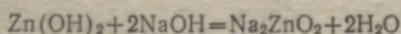
Aplūkotās likumsakarības ļauj izprast amfotēro hidroksīdu izturēšanos. Tā, piemēram, līdzsvars starp cinka hidroksīda nogulsniem un šķīdumu tiek izjaukts, gan pielejot šķīdumam sārmu, gan skābi. Šajā gadījumā līdzsvaru var attēlot šādā veidā*:



Pieliekot cinka hidroksīdam skābi, palielinās ūdeņraža jonu koncentrācija. Reizinājums $[H^+][OH^-]$ kļūst lielāks par ūdens jonu reizinājumu, t. i., noris H_2O molekulu veidošanās no joniem. Līdz ar to tiek izjaukts līdzsvars arī $Zn(OH)_2$ sistēmā. Saskaņā ar Le Šateljē principu H^+ jonu koncentrācijas pieauguma un OH^- jonu izreaģēšanas dēļ $Zn(OH)_2$ disociācija pēc skābes tipa tiek stipri aizkavēta, bet disociācija pēc bāzes tipa pastiprinās. Tā rezultātā $Zn(OH)_2$ nogulsnes šķīst, un veidojas sāls, kurā cinks ir katjons. Piemēram, $Zn(OH)_2$ reaģējot ar sālsskābi, noris reakcija



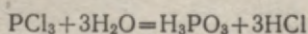
Pieliekot cinka hidroksīdam sārmu, pieaug OH^- jonu koncentrācija — šajā gadījumā process noris ūdeņraža jonu saistīšanās virzienā. Sistēmas līdzsvars tiek izjaukts, bet tagad pārsvarā ir $Zn(OH)_2$ disociācija pēc skābes tipa. Tā rezultātā $Zn(OH)_2$ nogulsnes šķīst, un veidojas sāls, kura molekulā cinks ir anjona sastāvā. Piemēram, pieliekot $NaOH$, noris reakcija



* Istenībā aplūkojamais līdzsvars ir sarežģītāks. Pirmkārt, disociācija notiek pakāpeniski, bet, otrkārt, kopā ar vienkāršiem joniem veidojas arī kompleksie joni (sk. 590. lpp.). Tomēr šo procesu iztirzāšana uz visstingrākiem zinātniskiem pamatiem nemaina secinājumus, kas iegūti, izmantojot procesa vienkāršoto shēmu.

Abos gadījumos process ir iespējams un noris tāpēc, ka H^+ un OH^- joni ūdens molekulā saistās pilnīgāk nekā $Zn(OH)_2$ molekulā.

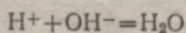
92. Sāju hidrolīze. *Vielas un ūdens savstarpējo iedarbību, kuras rezultātā vielas sastāvdaļas savienojas ar ūdens sastāvdaļām, sauc par hidrolīzi.** Par hidrolīzes piemēru var noderēt fosfora (III) hlorīda PCl_3 reakcija ar ūdeni. Reakcijas rezultātā rodas fosforpaskābe H_3PO_3 un sālsskābe:



Hidrolīzei pakļautas dažādas savienojumu klases. Šajā paragrāfā aplūkots viens no svarīgākiem hidrolīzes gadījumiem — sāļu hidrolīze.

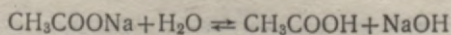
Mēs jau iepriekš atzīmējām, ka neutralizācijas reakcijas, kurās piedalās vājas skābes un vājas bāzes, nenoris līdz galam. Tas nozīmē, ka šajās reakcijās kaut kādā pakāpē norisinās arī pretēja reakcija (sāls reakcija ar ūdeni), kuras rezultātā veidojas skābe un bāze. Tā arī ir sāls hidrolīze.

Hidrolīzes reakcijās stājas sāļi, kas veidojušies no vājas skābes un vājas bāzes vai vājas skābes un stipras bāzes, vai vājas bāzes un stipras skābes. Stipru skābju un stipru bāzu veidotie sāļi nehidrolizējas, un neutralizācija šajā gadījumā izsakāma ar šādu reakcijas vienādojumu:

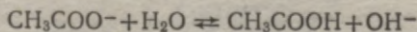


bet tai pretējā reakcija — ūdens molekulu disociācija jonus — noris ļoti niecīgā pakāpē.

Aplūkosim sāls hidrolīzi, ja tas veidojies no vienvērtīgas skābes un vienvērtīga metāla. Par piemēru izmantosim nātrija acetātu — vājas skābes un stipras bāzes sāli. Tā hidrolīzes vienādojums ir šāds:



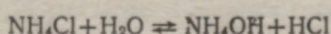
vai jonu vienādojuma veidā:



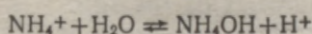
Kā redzams no vienādojuma, hidrolizējas sāls anjons, vienlaikus veidojoties OH^- joniem. Bet ūdens jonu reizinājums $[H^+][OH^-]$ ir konstants lielums, tāpēc, uzkrājoties OH^- joniem, ūdeņraža jonu koncentrācija samazinās. Tātad *vāju skābju un stipru bāzu sāļu šķīdumiem ir sārmaina reakcija.*

* No grieķu valodas vārdiem *hydor* — ūdens un *lysis* — sadalīšanās, sairšana.

Līdzīgā veidā, hidrolizējoties vājas bāzes un stipras skābes sālim, hidrolizējas sāls katjons un reakcijā veidojas H^+ joni, piemēram:



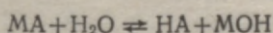
vai



Šķīdumā uzkrājoties H^+ joniem, tajā samazinās OH^- jonu koncentrācija. Tāpēc vāju bāzu un stipru skābju sāļu šķīdumiem ir skāba reakcija.

Aplūkotajos gadījumos nehidrolizējas viss sāls daudzums, kas atrodas šķīdumā, bet tikai daļa. Citiem vārdiem, šķīdumā iestājas līdzsvars starp sāli un to veidojošiem bāzi un skābi. Tā vielas daļa, kas hidrolizējas (un līdz ar to arī hidrolīzes pakāpe), — ir atkarīga no šī līdzsvara konstantes, kā arī no temperatūras un sāls koncentrācijas šķīdumā.

Uzrakstām vispārīgā veidā hidrolīzes vienādojumu. Ar HA apzīmējam skābi, ar MOH — bāzi, bet ar MA — skābes un bāzes veidoto sāli. Hidrolīzes vienādojums iegūst šādu formu:



Šim līdzsvaram atbilst konstante

$$K = \frac{[HA][MOH]}{[MA][H_2O]}$$

Ūdens koncentrācija atšķaidītos šķīdumos praktiski ir konstants lielums. Apzīmējot

$$K[H_2O] = K_h$$

iegūst

$$K_h = \frac{[HA][MOH]}{[MA]}$$

Lielumu K_h sauc par sāls hidrolīzes konstanti. Tā raksturo dotā sāls spēju hidrolizēties — jo lielāka K_h , jo lielākā mērā (ja vienāda temperatūra un vienādas sāls koncentrācijas) noris hidrolīze.

Vājas skābes un stipras bāzes sālim hidrolīzes konstante un skābes disociācijas konstante K_{sk} saistītas ar šādu sakarību:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{sk}}$$

Kā redzams no vienādojuma, K_h ir jo lielāka, jo mazāka K_{sk} , t. i., jo vājāka skābe, jo pilnīgāk noris tās sāļu hidrolīze.

Vājas bāzes un stipras skābes sāļiem līdzīga sakarība saista hidrolīzes konstanti un bāzes disociācijas konstanti K_b :

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

Tāpēc, *jo vājāka bāze, jo pilnīgāk hidrolizējas tās sāļi.*

Vāju skābju un vāju bāzu sāļu hidrolīzes konstanti ar skābes un bāzes disociācijas konstantēm saista šāda sakarība:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{sk}K_b}$$

Sakarību, kas saista hidrolīzes konstanti ar skābes un bāzes disociācijas konstantēm, var viegli iegūt no hidrolīzes konstantes izteiksmes. Izteiksim pirmo no tām, kas spēkā gadījumos, kad sāļi veido vāja skābe un stipra bāze. Šādos gadījumos jāievēro, ka bāze MOH, no kuras iegūts sāls MA, ir stipra bāze un tāpat pilnīgi disociēta. Tāpēc

$$[MOH] = [OH^-]$$

Pats sāls arī ir pilnīgi disociēts, tāpēc

$$[MA] = [A^-]$$

Skābes koncentrāciju, neņemot vērā tās disociēto daļu, izsaka ar skābes disociācijas konstanti K_{sk} :

$$K_{sk} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{vai} \quad [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_{sk}}$$

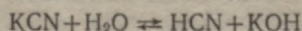
Aprēķinātās MOH, MA un HA koncentrāciju vērtības ievieto hidrolīzes konstantes izteiksmē:

$$K_h = \frac{[HA][MOH]}{[MA]} = \frac{[H^+][A^-][OH^-]}{K_{sk}[A^-]} = \frac{[H^+][OH^-]}{K_{sk}}$$

Ņemot vērā, ka $[H^+][OH^-]$ ir ūdens jonu reizinājums, rezultātā iegūst:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{sk}}$$

Hidrolīzes pakāpi nosaka sāls daba, šķīduma koncentrācija un temperatūra. Sāls daba izpaužas hidrolīzes konstantes skaitliskajā vērtībā. Atkarība no koncentrācijas izpaužas tādējādi, ka, šķīdumu atšķaidot, hidrolīzes pakāpe palielinās. Ja mums, piemēram, ir kālija cianīda šķīdums, tad tajā iestājas līdzsvars



kuram atbilst hidrolīzes konstante

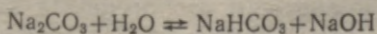
$$K_h = \frac{[HCN][KOH]}{[KCN]}$$

Atšķaidā šķīdumu 10 reizes. Pirmajā mirklī visu vielu — KCN, HCN un KOH koncentrācijas samazinās 10 reizes. Tā rezultātā hidrolīzes konstantes vienādojumā labās puses daļskaitļa skaitītājs samazinās 100 reizes, bet saucējs tikai 10 reizes. Taču hidrolīzes konstante, tāpat kā jebkura līdzsvara konstante, nav atkarīga no vielu koncentrācijas. Tāpēc līdzsvars šķīdumā tiek izjaukts. Lai tas iestātos no jauna, daļas skaitītājam jāpalielinās, bet saucējam jāsamazinās, t. i., kādai daļai no šķīdumā esošā sāls papildus jāhidrolizējas. Tā rezultātā pieaug HCN un KOH koncentrācijas, bet KCN koncentrācija samazinās. Tātad sāls hidrolīzes pakāpe palielinās.

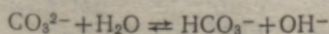
Temperatūras ietekmi uz hidrolīzes pakāpi nosaka Le Šateljē princips. Visas neitralizācijas reakcijas noris ar siltuma izdalīšanos (88. §), bet hidrolīzes reakcijas — ar siltuma uzņemšanu. Tā kā līdz ar temperatūras paaugstināšanos endotermisko reakciju iznākums palielinās, tad, paaugstinoties temperatūrai, palielinās arī hidrolīzes pakāpe.

No iepriekš teiktā izriet secinājums, — lai samazinātu šķīdumu hidrolīzi, tie jāuzglabā koncentrētā veidā un zemā temperatūrā. Turklāt hidrolīzi var novērst, šķīdumus paskābinot (stipras skābes un vājas bāzes sāļu šķīdumi) vai pasārminot (stipras bāzes un vājas skābes sāļu šķīdumi).

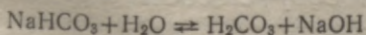
Tagad aplūkosim, kā hidrolizējas sāļi, kuri veidojušies no vājas daudzvērtīgas skābes vai vājas daudzvērtīga metāla bāzes. Sādu sāļu hidrolīze noris pakāpeniski. Tā, piemēram, nātrija karbonāta hidrolīzes pirmā stadija noris saskaņā ar vienādojumu



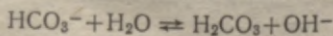
vai, izsakot jonu vienādojuma veidā,



Izveidojies skābais sāls savukārt hidrolizējas tālāk (hidrolīzes otrā stadija):



vai



Hidrolīzes pirmajā stadijā izveidojas HCO_3^- jons, kura disociāciju raksturo ogļskābes otrā disociācijas konstante, bet hidrolīzes otrajā stadijā veidojas ogļskābe, kuras disociāciju raksturo tās disociācijas pirmā konstante. Tāpēc hidrolīzes pirmās stadijas konstante K_{h1} saistīta ar skābes otro disociācijas konstanti, bet hidrolīzes otrās stadijas konstante K_{h2} — ar skābes pirmo disociācijas konstanti. Šo sakarību izsaka attiecības

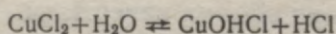
$$K_{h1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{2\text{sk}}}; \quad K_{h2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{1\text{sk}}}$$

Tā kā skābes pirmā disociācijas konstante vienmēr lielāka par otro konstanti, tad hidrolīzes pirmās stadijas konstante vienmēr lielāka par hidrolīzes otrās stadijas konstanti:

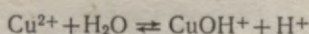
$$K_{h1} > K_{h2}$$

Šī iemesla dēļ hidrolīzes pirmā stadija vienmēr noris lielākā mērā nekā otrā stadija. Turklāt hidrolīzes pirmajā stadijā izveidojušies joni (aplūkotajā gadījumā OH^- joni) veicina hidrolīzes otrās stadijas līdzsvara pārvietošanos pa kreisi, t. i., arī kavē hidrolīzes otro stadiju.

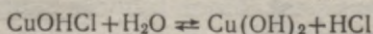
Līdzīgi noris tādu sāļu hidrolīze, kuri veidojušies no daudzvērtīga metāla vājas bāzes. Piemēram, vara(II) hlorīda hidrolīzes pirmā stadija noris, veidojoties vara(II) hidroksohlorīdam



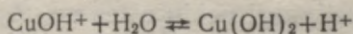
vai, izsakot jonu vienādojuma veidā,



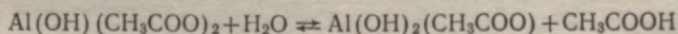
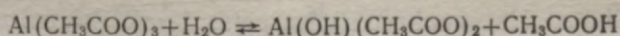
Hidrolīzes otrā stadija noris tikai niecīgos apmēros:



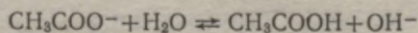
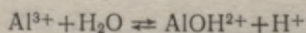
vai



Sāļi, kuri veidojušies no vājas bāzes un vājas skābes, hidrolizējas praktiski pilnīgi. Hidrolīzes konstante šajā gadījumā sākaņā ar iepriekš minēto izteiksmi ir apgriezti proporcionāla skābes un bāzes disociācijas konstanšu reizinājumam, t. i., tās skaitliskā vērtība ir ļoti liela. Raksturīgs šī gadījuma piemērs ir alumīnija acetāta hidrolīze, kas noris, veidojoties bāziskajiem sāļiem — alumīnija hidroksacetātam un dihidroksacetātam:



Šajā gadījumā aplūkosim atsevišķi katjona un anjona hidrolīzi. Šos procesus var attēlot ar šādiem jonu vienādojumiem:

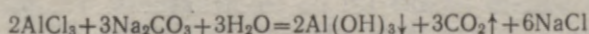


Katjonam hidrolizējoties, tādad veidojas H^+ joni, bet, hidrolizējoties anjonam, — OH^- joni. Šie joni vienlaikus nevar eksistēt kaut cik ievērojamās koncentrācijās, jo tie savstarpēji savienojas, veidojot ūdens molekulas. Tā rezultātā līdzsvars abās reakcijās pārvietojas pa labi. Citiem vārdiem, katjona hidrolīze un anjona hidrolīze šajā gadījumā viena otru pastiprina.

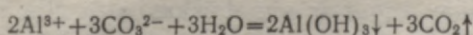
Sāļu šķīdumu reakcija, ja sāļi veidojušies no vājas skābes un vājas bāzes, ir atkarīga no sāļi veidojošās skābes un bāzes diso-

ciācijas konstanšu attiecības. Ja skābes disociācijas konstante lielāka par bāzes disociācijas konstanti, šķīdumam ir vāji skāba reakcija; ja bāzes disociācijas konstante lielāka par skābes disociācijas konstanti — šķīdums ir vāji sārmais.

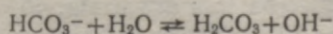
Ja skābe un bāze, no kurām veidojies sāls, ir ne tikai vāji elektrolīti, bet reizē arī mazšķīstošas vai nestabilas vielas, kas sadalās, veidojot gaistošus produktus, tad sāls hidrolīze bieži noris neapgriezeniski, t. i., sāls pilnīgi sadalās. Tā, piemēram, šķīdumā reaģējot alumīnija hlorīdam AlCl_3 un nātrija karbonātam, izgulsnējas alumīnija hidroksīds un izdalās oglekļa(IV) oksīds



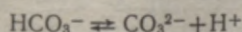
vai



Hidrolizējas arī vāju skābju skābie sāļi, taču šajā gadījumā vienlaikus ar hidrolīzi notiek arī skābā sāls anjona disociācija. Tā, piemēram, nātrija hidrogēnkarbonāta šķīdumā vienlaikus notiek HCO_3^- jona hidrolīze, kuras rezultātā uzkrājas OH^- joni:

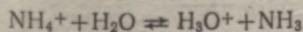


un HCO_3^- jona disociācija, kuras rezultātā veidojas H^+ joni:



Tādējādi skābu sāļu šķīdumu reakcija var būt kā sārmaina (pārsvarā anjona hidrolīze), tā arī skāba (pārsvarā anjona disociācija). To nosaka sāls hidrolīzes konstantes un skābes atbilstošās disociācijas konstantes attiecība. Aplūkotajā piemērā anjona hidrolīzes konstante pārsniedz atbilstošo skābes disociācijas konstanti, tāpēc šķīdumam ir vāji sārmaina reakcija. Ja attiecība ir pretēja rakstura (piemēram, NaHSO_3 hidrolīzes gadījumā), šķīduma reakcija ir skāba.

Skābju un bāzu protolītiskā teorija aplūko hidrolīzi kā skābju-bāzu līdzsvara atsevišķu gadījumu — protons pāriet no ūdens molekulas pie dotā jona vai arī no dotā jona pie ūdens molekulas. Piemēram, amonija jona hidrolīzi var attēlot ar vienādojumu



OKSIDĒŠANĀS-REDUCĒŠANĀS REAKCIJAS.

ELEKTROĶĪMIJAS PAMATI

93. Elementu oksidētība. Kad elements atrodas brīvā stāvoklī, t. i., veido vienkāršu vielu, tad elektronu kustība visos šīs vielas atomos noris vienādi. Šis apgalvojums attiecas uz visām vienkāršām vielām neatkarīgi no to struktūras. Tā, piemēram, ūdeņraža molekulā elektroni vienādi pārvietojas abos atomos — H_2 molekula ir nepolāra. Kristālos ar kovalentām saitēm ķīmiskās saites starp atomiem tāpat ir simetriskas attiecībā pret atomiem, ko tās saista. Metālos saistīto un brīvo elektronu sadalījums vidēji ņemot arī ir vienmērīgs.

Citādi tas ir saliktu vielu molekulās. Ķīmiskās saites starp dažādu elementu atomiem ir nesimetriskas; saliktu vielu molekulās raksturīgas galvenokārt polāras kovalentās saites. Jonu savienojumos elektronu sadalījuma nevienmērība ir maksimāla, jo, veidojoties vielai ar jonu saiti, valences elektroni praktiski pilnīgi pāriet no viena elementa atoma pie cita elementa atoma.

Elektronu sadalījuma nevienmērību savienojumos starp atomiem sauc par elementa oksidētību. Elements, kura elektroni pārvietojas pie cita elementa atomiem (jonu saites gadījumā pilnīgi, bet polāras saites gadījumā daļēji), uzrāda pozitīvu oksidētību. Elements, pie kura atomiem pārvietojas cita elementa elektroni, uzrāda negatīvu oksidētību.

Elektronu skaitu, kas atvirzīti no viena dotā elementa atoma (pozitīva oksidētība) vai tam pievienoti (negatīva oksidētība), sauc par elementa oksidēšanas pakāpi.*

Vienkāršās vielās elementa oksidēšanas pakāpe vienmēr vienāda ar nulli. Savienojumos daži elementi uzrāda vienmēr vienu un to pašu oksidēšanas pakāpi, bet vairumam elementu tā dažādos savienojumos ir atšķirīga.

Nemainīga oksidēšanas pakāpe ir sārņu metāliem (+1), sārņzemju metāliem (+2) un fluoram (-1). Ūdeņradim lielākajā daļā savienojumu raksturīga oksidēšanas pakāpe +1, bet metālu hidrīdos (327. lpp.) un dažos citos savienojumos tā ir -1. Skābekļa oksidēšanas pakāpe vienmēr ir -2; svarīgākie izņēmumi ir peroksisavienojumi, kuros skābekļa oksidēšanas pakāpe ir -1, un skābekļa fluorīds OF_2 , kurā tā ir vienāda ar +2. Elementiem ar mainīgu oksidēšanas pakāpi tās skaitliskā vērtība viegli aprēķi-

* Autori ir lietojuši krievu terminu «степень окисленности», kura tulkojums ir «oksidētības pakāpe». Sajā grāmatā atbilstoši Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas terminu vārdnīcai lietots termins «oksidēšanas pakāpe». Red. piez.

nāma, ja zināma savienojuma formula un ievēro, ka molekulā visu atomu oksidēšanas pakāpju summai jābūt vienādai ar nulli.

Aprēķināsim, piemēram, oglekļa oksidēšanas pakāpi šādos savienojumos: CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ un C₂H₅OH. Apzīmēsim to ar x . Ievērojot, ka ūdeņraža oksidēšanas pakāpe ir +1, bet skābekļa -2, iegūst:

$$\text{CO} \quad x + (-2) = 0 \quad x = +2$$

$$\text{CO}_2 \quad x + 2(-2) = 0 \quad x = +4$$

$$\text{CH}_4 \quad x + 4(+1) = 0 \quad x = -4$$

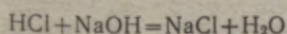
$$\text{C}_2\text{H}_6 \quad 2x + 6(+1) = 0 \quad x = -3$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad 2x + 6(+1) + (-2) = 0 \quad x = -2$$

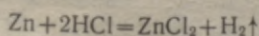
Lai noteiktu elementu oksidēšanas pakāpi savienojumos, var izmantot elementu elektronegativitāšu tabulu (7. tab.). Jāpatur vienīgi prātā, ka, veidojoties ķīmiskajai saitei, elektroni pārvietojas tuvāk elektronegatīvākā elementa atomam. Tā relatīvā elektronegativitāte fosforam ir 2,2, bet jodam 2,6. Tāpēc savienojumā PI₃ kopīgie elektroni pievēršti tuvāk joda atomiem un fosfora un joda oksidēšanas pakāpes attiecīgi ir +3 un -1. Turpretī joda nitrīda NI₃ gadījumā slāpekļa un joda oksidēšanas pakāpes attiecīgi ir -3 un +1, jo slāpekļa elektronegativitāte (3,07) ir lielāka nekā joda elektronegativitāte.

94. Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas. Visas ķīmiskās reakcijas var iedalīt divās grupās. Pirmajā grupā ietilpst reakcijas, kurās visu reaģējošo vielu sastāvā ietilpstošo elementu oksidētība paliek nemainīga, bet otrajā grupā — reakcijas, kurās mainās viena vai vairāku elementu oksidētība.

Pirmās reakciju grupas piemērs ir neitralizācijas reakcija



Par otrās reakciju grupas piemēru var noderēt metāla iedarbība ar skābi:

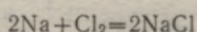


Neitralizācijas reakcijā neviens elements nemaina savu oksidēšanas pakāpi, turpretī otrajā piemērā cinka oksidēšanas pakāpe mainās no 0 līdz +2, bet ūdeņraža — no +1 līdz 0.

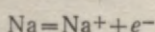
Reakcijas, kuru rezultātā mainās elementu oksidēšanas pakāpes, sauc par oksidēšanās-reducēšanās reakcijām.

Oksidēšanās-reducēšanās reakcijām ir ļoti liela nozīme bioloģiskajās sistēmās. Fotosintēze, elpošana, gremošana — tās visas ir oksidēšanās-reducēšanās reakciju virknes. Ļoti liela ir arī oksidēšanās-reducēšanās reakciju nozīme tehnikā. Visa metalurģiskā rūpniecība taču pamatojas uz oksidēšanās-reducēšanās procesiem, kuru gaitā no dabā atrodamiem savienojumiem izdala metālus.

Vienkāršs oksidēšanās-reducēšanās reakcijas piemērs ir jonu savienojuma veidošanās no vienkāršām vielām, piemēram, nātrija reakcija ar hloru:

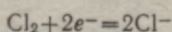


Tāpat kā ikviena heterogēnā reakcija, arī šī reakcija noris vairākās stadijās. Vienā no šīm stadijām nātrija atomi pārvēršas pozitīvi lādētos jonus; nātrija oksidēšanas pakāpe mainās no 0 līdz +1:



Šo procesu — *elektrona atdošanu, kas saistīta ar elementa oksidēšanas pakāpes palielināšanos*, — sauc par oksidēšanos.

Nātrija atdotos elektronus piesaista hlora atomi, kas pārvēršas negatīvi lādētos jonus, mainot savu oksidēšanas pakāpi no 0 līdz -1:



Elektronu pievienošanu, kas saistīta ar elementa oksidēšanas pakāpes samazināšanos, sauc par reducēšanos.

Tātad aplūkotajā reakcijā nātrijs oksidējas, bet hlors reducējas.

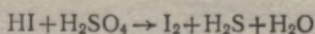
Vielu, kuras sastāvā ietilpst elements, kas oksidējas, sauc par reducētāju, bet vielu, kuras sastāvā ietilpst elements, kas reducējas, sauc par oksidētāju. Tātad dotajā piemērā nātrijs ir reducētājs, bet hlors — oksidētājs.

Kā redzams no oksidēšanās un reducēšanās procesu vienādojumiem, viena molekula hlora reducējoties pievieno divus elektronus, bet viens nātrija atoms oksidējoties atdod vienu elektronu. Sistēmas kopējais elektronu skaits ķīmiskajās reakcijās nemainās: *reducētāja molekulu (atomu, jonu) atdoto elektronu skaits ir vienāds ar oksidētāja molekulu (atomu, jonu) pievienoto elektronu skaitu.* Tāpēc viena hlora molekula var oksidēt divus nātrija atomus.

95. Oksidēšanās-reducēšanās reakciju vienādojumu sastādīšana.

94. § mēs aplūkojām vienkāršāko oksidēšanās-reducēšanās reakcijas piemēru — savienojuma veidošanos no divām vienkāršām vielām. Parasti oksidēšanās-reducēšanās reakciju vienādojumi ir komplicētāki, un koeficientu atrašana tajos ir visai grūts uzdevums. Aplūkosim dažus piemērus.

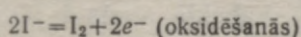
1. piemērs. Jodūdeņraža un koncentrētas sērskābes reakcija noris pēc šādas shēmas:



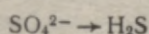
Ja mēs aprēķinām katra elementa oksidēšanas pakāpi izejvielās un reakcijas produktos, tad redzam, ka tā mainās jodam un sēram. Joda oksidēšanas pakāpe HI sastāvā ir -1, bet brīva joda oksidēšanas pakāpe vienāda ar 0. Sēra oksidēšanas pakāpe turpretī mainās no +6 (H_2SO_4 molekulā) līdz -2 (H_2S molekulā).

Tā tad joda oksidēšanas pakāpe reakcijā palielinās, bet sēra oksidēšanas pakāpe samazinās. No tā izriet, ka jods reakcijā oksidējas, bet sērs — reducējas.

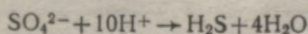
Joda oksidēšanās procesa vienādojums ir vienkāršs



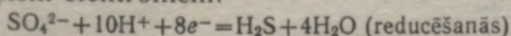
Sēra reducēšanās vienādojums ir sarežģītāks, jo kā izejvielā (H_2SO_4 vai SO_4^{2-}), tā reakcijas produktā (H_2S) kopā ar sēru ir arī vēl citi elementi. Sastādot šo vienādojumu, pieņem, ka reakcija noris skābā ūdens šķīdumā, bet SO_4^{2-} jons pārvēršas par H_2S molekulu:



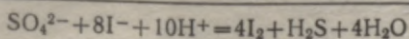
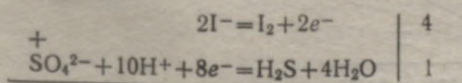
Cetriem skābekļa atomiem, kas atbrīvojas šajā procesā, jāsaistās, veidojot četras molekulas ūdens. Šim nolūkam nepieciešami astoņi ūdeņraža joni. Bez tam vēl divi ūdeņraža joni nepieciešami H_2S molekulas veidošanai. Tā tad ar SO_4^{2-} jonu jāreaģē desmit ūdeņraža joniem:



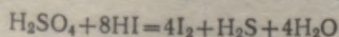
Summārais lādiņš joniem, kuri atrodas shēmas kreisajā pusē, vienāds ar astoņiem pozitīviem elementārlādiņiem, bet shēmas labajā pusē ir tikai daļiņas bez lādiņa. Tā kā summārais lādiņš reakcijas gaitā nemainās, tad reducēšanās procesā jāpiedalās astoņiem elektroniem:



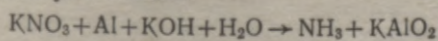
Aplūkotajā piemērā attiecība starp reducēšanās procesā saistīto elektronu skaitu un oksidēšanās procesā atbrīvoto elektronu skaitu ir 4 : 1. Lai iegūtu reakcijas summāro vienādojumu, jāsummē reducēšanās un oksidēšanās procesu vienādojumi, ievērojot šo attiecību, t. i., pareizinot oksidēšanās vienādojumu ar 4. Izdarot pie rakstu, parasti pa labi no vertikālās svītras raksta nepieciešamos reizinātājus:



Iegūto reakcijas vienādojumu var pārrakstīt molekulārā veidā:

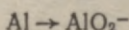


2. piemērs. Alumīnija reakcija ar kālija nitrātu sārmainā vidē. Reakcijas shēma:

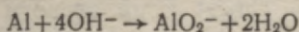


Oksidēšanas pakāpe mainās slāpeklim un alumīnijam. Metālisks alumīnijs (oksidēšanas pakāpe 0) pārvēršas AlO_2^- jonā, kurā

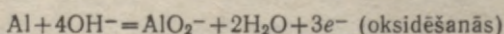
alumīnija oksidēšanas pakāpe +3. Oksidēšanās vienādojuma sastādīšanai izmanto shēmu



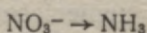
Sārmainā vidē reakcijai nepieciešamā skābekļa avots ir OH⁻ joni. Viena alumīnija atoma saistīšanai AlO₂⁻ jona veidā nepieciešami četri hidroksīdjoni:



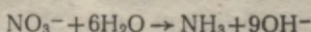
Shēmas kreisajā pusē ir četri negatīvi lādiņi, bet labajā pusē — tikai viens. Tātad reakcijas procesā tiek atdoti 3 elektroni:



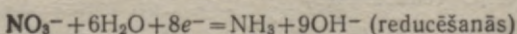
Reducēšanās vienādojumu iegūst, pamatojoties uz shēmu:



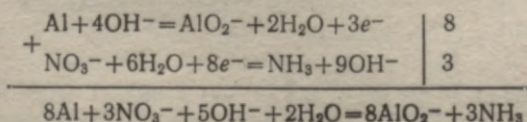
Šajā gadījumā slāpekļa atomi reakcijas gaitā zaudē skābekļa atomus un saistās ar ūdeņraža atomiem. Sārmainā vidē tas iespējams ar ūdens molekulu līdzdalību. Triju skābekļa atomu saistīšanai nepieciešamas trīs ūdens molekulas, bet NH₃ molekulas veidošanai vajadzīgas vēl trīs molekulas ūdens:



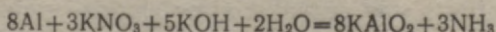
Summārais lādiņš shēmas labajā pusē ir deviņi negatīvie lādiņi, bet shēmas kreisajā pusē — viens negatīvais lādiņš. Tātad procesā piedalās astoņi elektroni:



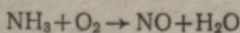
Attiecība starp oksidēšanās procesā atbrīvoto elektronu skaitu un reducēšanās procesā pievienoto elektronu skaitu ir 3 : 8. Tātad, lai iegūtu summāro reakcijas vienādojumu, jāsaskaita oksidēšanās un reducēšanās procesu vienādojumi, pirmo no tiem iepriekš pareizinot ar 8, bet otro ar 3:



vai molekulārā vienādojuma veidā



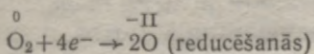
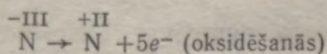
3. piemērs. Amonjaka katalītiska oksidēšana. Šo reakciju izmanto slāpekļskābes ražošanai (sk. 143. §). To realizē 750 °C temperatūrā saskaņā ar šādu shēmu:



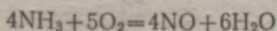
750 °C temperatūrā ūdens tvaika kondensācija nav iespējama. Tāpēc neraksta oksidēšanās un reducēšanās procesu vienādojumus

tā, kā to dara reakcijām, kas noris ūdens šķīdumos — ar ūdens molekulu, ūdeņraža jonu vai hidroksīdjonu līdzdalību. Aprēķina tikai elektronu skaitu, kuri piedalās oksidēšanās un reducēšanās reakcijās, ievērojot, ka elementa oksidēšanas pakāpes paaugstinājums ir vienāds ar atdoto elektronu skaitu, bet oksidēšanas pakāpes pazeminājums — ar pievienoto elektronu skaitu.

Saskaņā ar reakcijas shēmu oksidēšanas pakāpe mainās slāpeklim un skābeklim. Slāpeklim tā pieaug no -3 līdz $+2$, bet skābeklim samazinās no 0 līdz -2 . Pieraksta šīs izmaiņas shematiski, atzīmējot virs elementu simboliem to oksidēšanas pakāpes. Lai nesajauktu šos apzīmējumus ar jonu lādiņa apzīmējumiem, lieto romiešu ciparus.



Reducēšanās procesā piesaistīto un oksidēšanās procesā atbrīvoto elektronu skaita attiecība ir $4:5$. Tātad piecas skābekļa molekulas var oksidēt četras molekulas amonjaka:



Aplūkoto triju reakciju vienādojumi sastādīti, ievērojot zināmu secību. To var ievērot arī citos oksidēšanās-reducēšanās reakciju vienādojumu sastādīšanas gadījumos. Darbību secība ir šāda.

1. Sastāda reakcijas shēmu, norādot tajā izejvielas un radušās vielas.

2. Nosaka elementu oksidēšanas pakāpi vielās shēmas labajā un kreisajā pusē, atzīmējot tos elementus, kuru oksidēšanas pakāpe mainās.

3. Sastāda oksidēšanās un reducēšanās procesu vienādojumus; nosaka reducēšanās procesā pievienoto un oksidēšanās procesā atdoto elektronu skaita attiecību.

4. Saskaita oksidēšanās un reducēšanās vienādojumus, ievērojot 3. punktā noteikto elektronu skaita attiecību.

96. Svarīgākie oksidētāji un reducētāji. Kādas vielas uzrāda oksidētāju īpašības un kādas — reducētāju īpašības? Kā jau iepriekš teikts, oksidētāja sastāvā ir elements, kas pazemina savu oksidēšanas pakāpi, bet reducētāja sastāvā ir elements, kura oksidēšanas pakāpe reakcijas gaitā paaugstinās. No tā izriet, ka oksidētāji var būt kāda elementa savienojumi, kuros šim elementam ir augstākās oksidēšanas pakāpes, bet reducētāji — attiecīgā elementa savienojumi, kuros tā oksidēšanas pakāpes ir zemākas.

Metāli savienojumos vienmēr uzrāda tikai pozitīvu oksidētību, un zemākā oksidēšanas pakāpe ir vienāda ar nulli. Citiem vārdiem, zemākā oksidēšanas pakāpe tiem ir tikai brīvā stāvoklī. Un tiešām, visiem brīviem metāliem, kaut arī dažādā pakāpē, piemīt tikai reducētāju īpašības. Praksē par reducētājiem lieto alumīniju,

magniju, nātriju, kāliju, cinku un dažus citus metālus. Ja metālam raksturīgas vairākas oksidēšanas pakāpes, tad metāla savienojumi, kuros tam ir zemākā oksidēšanas pakāpe, parasti arī ir reducētāji, piemēram, dzelzs(II), alvas(II), hroma(II) un vara(I) savienojumi.

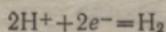
Oksidētāji var būt tie metālu savienojumi, kuros metāla oksidēšanas pakāpe ir liela — vienāda ar tās grupas numuru, kurā atrodas metāls periodiskajā sistēmā, vai tuva šim numuram. Praktiski oksidēšanai izmanto sudraba(I) oksīda vai vara(II) sulfāta amonjakālus šķīdumus, dzīvsudraba(II) hlorīdu, svina(IV) oksīdu PbO_2 , dzelzs(III) hlorīdu, kālija hromātu un dihromātu (K_2CrO_4 un $K_2Cr_2O_7$), kālija permanganātu $KMnO_4$ un mangāna(IV) oksīdu MnO_2 .

Nemetāli uzrāda kā pozitīvas, tā negatīvas oksidēšanas pakāpes. Protams, savienojumi ar augstākām pozitīvām oksidēšanas pakāpēm var būt oksidētāji, bet savienojumi, kuros nemetālam ir negatīvas oksidēšanas pakāpes, — reducētāji.

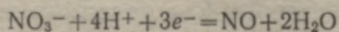
Nozīmīgākie reducētāji ir ūdeņradis, ogleklis un oglekļa(II) oksīds.

Pie stipriem oksidētājiem pieskaitāmi nemetāli, kas izvietoti periodiskās sistēmas VI un VII grupas augšējā daļā. So vielu spēcīgās oksidētāju īpašības izskaidrojamas ar to atomu lielo elektronegativitāti. Vispēcīgāk oksidējošās īpašības izpaužas fluoram, bet praksē par oksidētājiem visbiežāk izmanto skābekli, hloru un bromu.

Pie oksidētājiem savienojumiem pieskaitāmas arī skābes. Praktiski vislielākā nozīme ir sālsskābei, sērskābei un slāpekļskābei. Sālsskābes oksidējošais elements ir ūdeņradis, slāpekļskābes — slāpeklis, atšķaidītā sērskābē — ūdeņradis, bet koncentrētā sērskābē — sērs. Tāpēc sālsskābes un atšķaidītas sērskābes reducēšanās procesa vienādojumu var uzrakstīt šādā veidā:

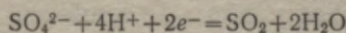


Slāpekļskābe atkarībā no tās koncentrācijas, temperatūras un reducētāja dabas var reducēties līdz dažādām slāpekļa oksidēšanas pakāpēm (sk. 142. §). Viens no parastākiem slāpekļskābes reducēšanās produktiem ir slāpekļa(II) oksīds NO:



Reducējot koncentrētu sērskābi, arī var veidoties dažādi reakcijas produkti (sk. 130. §).

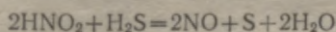
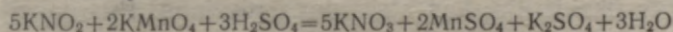
Viens no tiem var būt sēra(IV) oksīds:



No citiem nemetālu savienojumiem, kurus izmanto par oksidētājiem, vēl var minēt ūdeņraža peroksīdu un tādu skābju sāļus, kurās skābi veidojošais elements ir ar augstu oksidēšanas pakāpi — hlorātus ($KClO_3$) un perhlorātus ($KClO_4$).

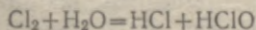
97. Oksidēšanās-reducēšanās duālisms. Iekšmolekulārā oksidēšanās-reducēšanās. Dotā elementa savienojumi, kuros šim elementam ir augstākās oksidēšanas pakāpes, oksidēšanās-reducēšanās reakcijās var darboties tikai kā oksidētāji, pazeminot šajās reakcijās savu oksidēšanas pakāpi. Turpretī savienojumi ar elementa zemu oksidēšanas pakāpi var darboties tikai kā reducētāji, un elementa oksidēšanas pakāpe šajās reakcijās var vienīgi paaugstināties. Ja elements atrodas kādā vidējā oksidēšanas pakāpē, tad tā atomi atkarībā no reakcijas apstākļiem var elektronus gan pievienot, gan atdot. Pirmajā gadījumā elementa oksidēšanas pakāpe pazeminās, bet otrajā — paaugstinās. Tāpēc savienojumiem, kuru sastāvā ir elementi vidējās oksidēšanas pakāpēs, piemīt oksidēšanās-reducēšanās duālisms — tie var reaģēt kā ar oksidētājiem, tā ar reducētājiem.

Tā, piemēram, slāpekļis veido savienojumus, kuros tā oksidēšanas pakāpes mainās no -3 (amonjaks un amonija sāļi) līdz $+5$ (slāpekļskābe un tās sāļi). Amonjaka sastāvā esošais slāpekļis var darboties tikai kā reducētājs, bet slāpekļskābes sastāvā esošais slāpekļis — tikai kā oksidētājs. Turpretī slāpekļpaskābe HNO_2 un tās sāļi, kuros slāpekļa oksidēšanas pakāpe ir $+3$, var reaģēt kā ar stipriem oksidētājiem, tā arī ar stipriem reducētājiem. Pirmajā gadījumā tā oksidējas līdz slāpekļskābei, bet otrajā gadījumā parasti reducējas līdz slāpekļa(II) oksīdam NO . Kā slāpekļpaskābes oksidēšanās-reducēšanās duālisma piemērus var minēt šādas reakcijas:

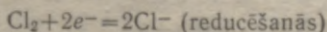
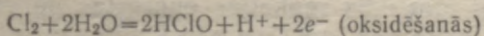


Vēl bez slāpekļpaskābes oksidēšanās-reducēšanās duālisms piemīt sēram, jodam, ūdeņraža peroksīdam un vairākām citām vielām.

Vielām, kuru sastāvā ir elements vidējā oksidēšanas pakāpē, vairākos gadījumos piemīt vēl kāda raksturīga īpašība — noteiktos apstākļos tādas vielas piedalās reakcijās, kuru rezultātā daļa elementa oksidējas, bet daļa — reducējas. To sauc par pašoksidēšanās-pašreducēšanās procesu. Tā, piemēram, hloram reaģējot ar ūdeni, veidojas sālsskābes un hlorapaskābes HClO maisījums:



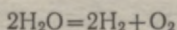
Šajā reakcijā hlors gan oksidējas, gan arī reducējas:



Pašoksidēšanos-pašreducēšanos sauc arī par **disproporcionēšanos**.

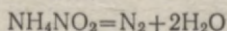
Dažām saliktām vielām noteiktos apstākļos (parasti sildot) novērojama iekšmolekulāra oksidēšanās-reducēšanās. Šajā procesā vielas viena sastāvdaļa ir oksidētājs, bet

otra — reducētājs. Par iekšmolekulārās oksidēšanas-reducēšanas piemēriem var noderēt daudzi termiskās disociācijas procesi. Tā, piemēram, ūdens tvaika termiskās disociācijas procesā



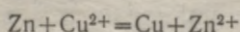
skābeklis oksidējas (oksidēšanas pakāpe pieaug no -2 līdz 0), bet ūdeņradis reducējas (oksidēšanas pakāpe samazinās no $+1$ līdz 0).

Cits piemērs ir amonija nitrīta sadalīšanās reakcija, kuru laboratorijās izmanto tīra slāpekļa iegūšanai:

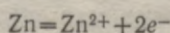


Šajā reakcijā NH_4^+ jons oksidējas, bet NO_2^- jons reducējas līdz brīvam slāpeklim.

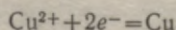
98. Elektriskās enerģijas ķīmiskie avoti. Mēs jau zinām, ka jebkurā oksidēšanas-reducēšanas reakcijā notiek elektronu pāreja no reducētāja pie oksidētāja. Tā, iegremdējot cinka plāksnīti vara (II) sulfāta šķīdumā, noris reakcija



Cinks ir reducētājs, kas atdod elektronus. Šo pusreakciju atspoguļo vienādojums



Vara jons ir oksidētājs, kas elektronus pievieno. Pusreakcijas vienādojums



Aplūkotajā piemērā abas pusreakcijas noris cinka un šķīduma saskares vietā, tāpēc elektroni tieši pāriet no cinka atomiem pie vara joniem. Taču šo reakciju var realizēt arī tā, lai oksidēšanās un reducēšanās pusreakcijas būtu telpiski atdalītas viena no otras, un elektronu pāreja no reducētāja pie oksidētāja notiktu nevis tieši, bet pa elektriskās strāvas vadītāju — ārējo ķēdi. Tāda noteiktā virzienā orientēta elektronu plūsma ir elektriskā strāva. Realizējot oksidēšanas-reducēšanas reakciju šādā veidā, tās enerģija pārvēršas elektriskajā enerģijā, kuru var izmantot, ieslēdzot ārējā ķēdē elektroenerģijas patērētāju (piemēram, elektrisko sildaparātu, elektrisko spuldzi utt.).

Ierīces, kuras lieto tiešai ķīmiskās reakcijas enerģijas pārvēršanai elektriskajā enerģijā, sauc par galvaniskajiem elementiem. Tos sauc arī par ķīmiskajiem elektriskās enerģijas avotiem vai ķīmiskajiem strāvas avotiem.

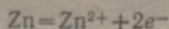
Tehnikā par galvaniskajiem elementiem pieņemts saukt tikai tādus ķīmiskos elektriskās enerģijas avotus, kuros noris praktiski neapgrīzeniskas reakcijas. Tādus ķīmiskos elektriskās enerģijas avotus nevar no jauna uzlādēt, jo tie paredzēti vienreizējai lietošanai (strāvas avota izlietošana var notikt vienā vai

vairākos paņēmienos). Ķīmiskos elektriskās enerģijas avotus, kuros noris praktiski apgriezeniskas reakcijas, sauc par akumulatoriem. Tos var uzlādēt atkārtoti un izmantot daudzkārt.

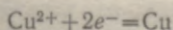
Jebkura galvaniskā elementa darbības pamatā ir tajā norisošā oksidēšanās-reducēšanās reakcija. Vienkāršākajā gadījumā galvaniskais elements sastāv no divām dažādu metālu plāksnītēm vai diviem stienīšiem, kas iegremdēti elektrolīta šķīdumā. Šādā sistēmā iespējama oksidēšanās-reducēšanās reakciju telpiska atdalīšana — oksidēšanās noris uz viena metāla virsmas, bet reducēšanās — uz otra metāla virsmas. Elektroni pārvietojas no reducētāja pie oksidētāja pa ārējo ķēdi.

Par piemēru izmantosim vara-cinka galvanisko elementu, kas strādā uz tās enerģijas rēķina, kura atbrīvojas iepriekš minētajā reakcijā, cinkam reaģējot ar vara (II) sulfātu (82. att.). Šis elements (Jakobi—Daniela elements) sastāv no vara plāksnītes, kas iegremdēta vara (II) sulfāta šķīdumā (vara elektrods), un cinka plāksnītes, kas iegremdēta cinka sulfāta šķīdumā (cinka elektrods). Abi šķīdumi savstarpēji saskaras, bet, lai novērstu to sajaukšanos, tie viens no otra atdalīti ar poraina materiāla šķērssienu.

Elementam darbojoties, t. i., ja ķēde noslēgta, cinks oksidējas — uz tā saskares virsmas ar šķīdumu cinka atomi pārvēršas jonus, hidratējas un pāriet šķīdumā. Šajā procesā atbrīvojušies elektroni pārvietojas pa ārējo ķēdi pie vara elektroda. Visus šos procesus kopumā shematiskī attēlo pusreakcijas vienādojums jeb elektroķīmiskais vienādojums:

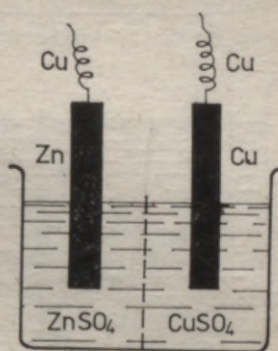


Uz vara elektroda reducējas vara joni. No cinka elektroda pārnākušie elektroni šeit savienojas ar no šķīduma izdalītiem dehidratētiem vara joniem, veidojot vara atomus, kas izgulsnējas metāla veidā. Attiecīgais elektroķīmiskais vienādojums ir šāds:

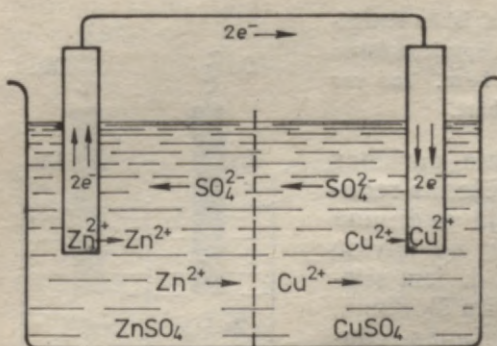


Galvaniskajā elementā norisošo reakciju summāro vienādojumu iegūst, saskaitot abu pusreakciju vienādojumus. Tātad, galvaniskajam elementam strādājot, elektroni no reducētāja pa ārējo ķēdi pārvietojas pie oksidētāja, uz elektrodiem noris elektroķīmiskie procesi, bet šķīdumā vērojama orientēta jonu kustība.

Jonu kustības virzienu šķīdumā nosaka uz elektrodiem norisošie elektroķīmiskie procesi. Kā jau iepriekš teikts, pie cinka elektroda katjoni pāriet šķīdumā, radot tajā pozitīvo lādiņu pārsvaru,



82. att. Vara-cinka galvaniskā elementa shēma.



83. att. Jonu un elektronu kustība strādājošā vara-cinka galvaniskajā elementā (shēma).

bet pie vara elektroda šķīdumā katjonu koncentrācija visu laiku samazinās, un tāpēc šķīdums šeit uzlādēts negatīvi. Tā rezultātā veidojas elektriskais lauks, kurā katjoni, kas atrodas šķīdumā (Cu^{2+} un Zn^{2+}), pārvietojas no cinka elektroda pie vara elektroda, bet anjoni — SO_4^{2-} — pretējā virzienā. Tā visa rezultātā šķīdums pie abiem elektrodiem paliek elektroneitrāls. Strādājošā vara-cinka elementa jonu un elektronu kustības shēma parādīta 83. attēlā.

Elektrodu, uz kura notiek oksidēšanās, sauc par anodu. Elektrodu, uz kura notiek reducēšanās, sauc par katodu. Vara-cinka elementā cinka elektrods ir anods, bet vara elektrods — katods.

Galvaniskajā elementā norisošā oksidēšanās-reducēšanās reakcija ir sarežģīts process. Tā ietver elektroķīmiskas stadijas (atomu, jonu vai molekulu pārvēršanās uz elektrodiem), elektronu pārnesanu un jonu pārnesanu. Visas šīs stadijas ir savstarpēji saistītas un noris ar vienādu ātrumu; elektronu skaits, kurus laika vienībā atdod cinks, ir vienāds ar elektronu skaitu, kurus tajā pašā laikā pievieno vara joni. Tāpēc galvaniskajā elementā norisošās reakcijas ātrums ir proporcionāls elektrības daudzumam, kas tiek pārnesti kādē laika vienībā, t. i., strāvas stiprumam kādē.

Elektriskā strāva, kas plūst galvaniskā elementa ārējā kādē, var paveikt lietderīgu darbu. Taču darbs, ko var paveikt uz ķīmiskajā reakcijā izdalītās enerģijas rēķina, ir atkarīgs no reakcijas ātruma. Savu maksimālo vērtību tas sasniedz, ja reakcija ir apgriezeniska un noris bezgalīgi lēni (sk. 67. §). No tā izriet, ka darbs, ko var paveikt uz galvaniskajā elementā norisošās reakcijas rēķina, ir atkarīgs no tā, cik stipru strāvu iespējams iegūt šajā elementā. Ja, palielinot ārējās kādes pretestību, strāvas stiprumu samazina līdz bezgalīgi mazam lielumam, tad arī reakcijas ātrums galvaniskajā elementā ir bezgalīgi mazs, bet darbs — maksimāli liels. Elementa iekšējā kādē izdalītais siltums, tieši otrādi, ir minimāls.

Elektriskās strāvas darbs izsakāms kā kādē caurplūdušā elektrības daudzuma reizinājums ar spriegumu. Vara-cinka elementā, oksidējoties vienam ekvivalentam cinka un vienlaikus reducējoties

vienam ekvivalentam vara jonu, ķēdē izplūst viens faradejs ($F=96\,485$ kulonu*) elektrības, tā kā derīgais darbs A' , ko strāva var paveikt, ir vienāds ar

$$A' = FV$$

kur V — spriegums starp elementa poliem.

Taču, tā kā šis darbs ir atkarīgs no strāvas stipruma, tad arī spriegums starp elementa poliem ir atkarīgs no strāvas stipruma (F — konstants lielums). Galējā gadījumā, kas atbilst reakcijas apgriezeniskai norisei, spriegums ir maksimāls. Galvaniskā elementa sprieguma maksimālo vērtību, kas atbilst reakcijas apgriezeniskai norisei, sauc par dotā elementa elektrodzinēj-spēku EDS.

Lietderīgo darbu, ko šādā galējā stāvoklī vara-cinka elementā veic elektriskā strāva, savstarpēji iedarbojoties vienam ekvivalentam cinka ar vienu ekvivalentu vara jonu, izsaka vienādojums

$$A'_{\max} = FV_{\max} = FE$$

kur $E \equiv V_{\max}$ — elementa EDS.

Reagējot vienam molam cinka atomu ar vienu molu vara jonu, vienādojums iegūst šādu veidu:

$$A_{\max} = 2A'_{\max} = 2FE$$

Vispārīgā gadījumā, izšķīdinot (vai izgulsnējot) vienu molu vielas, kuras jonu lādiņš vienāds ar z , maksimālo lietderīgo darbu ar EDS saista šāds vienādojums:

$$A_{\max} = zFE$$

Konstantā temperatūrā un konstantā spiedienā reakcijas maksimālais iespējamā lietderīgā darba lielums ir vienāds ar Gibbsa enerģijas ΔG izmaiņu, kas ņemta ar pretējo zīmi (sk. 67. §). No šejienes

$$\Delta G = -zFE$$

Ja reagējošo vielu koncentrācijas (precīzāk — aktivitātes) vienādas ar vienu, t. i., ja tiek ievēroti standartapstākļi, elementa EDS sauc par tā standartelektrodzinēj-spēku un apzīmē ar E^0 . Iepriekšējo vienādojumu tad var uzrakstīt šādā veidā:

$$\Delta G^0 = -zFE^0$$

Ievērojot, ka reakcijas Gibbsa enerģijas standartizmaiņas ar reakcijas līdzsvara konstanti saista sakarība

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

iegūst vienādojumu, kas saista standartelektrodzinēj-spēku ar galvaniskajā elementā norisošās reakcijas līdzsvara konstanti:

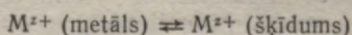
$$RT \ln K = zFE^0$$

* Aprēķinos lietota šī lieluma tuvināta vērtība (96 500 C/mol).

Elektrodzinējspēku var izmērīt ļoti precīzi. EDS mērījumi ir viena no visprecīzākajām Gibbsa standartenerģijas un tātad arī šķīdumos norisošu oksidēšanās-reducēšanās reakciju līdzsvara konstanšu noteikšanas metodēm.

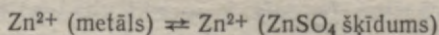
Galvaniskajā elementā noris oksidēšanās-reducēšanās reakcija, lai gan oksidētājs un reducētājs viens ar otru tieši nesaskaras. Lai labāk izprastu, kā tas notiek, kā rodas elektrodzinējspēks telpiski atdalītos oksidēšanās un reducēšanās procesos, sīkāk aplūkosim parādības, kas notiek uz fāzu robežvirsmas galvaniskajā elementā.

Tiešie eksperimenti, kuros izmantoti radioaktīvie indikatori, rāda, ka, metālam M nonākot kontaktā ar tā sāls šķīdumu, metāla joni M^{z+} no metāliskās fāzes pāriet šķīdumā un no šķīduma metālā. Tā kā jonu enerģētiskais stāvoklis šajās fāzēs ir atšķirīgs, tad pirmajā brīdī pēc kontakta izveidošanās metāla jonu pāreja no metāla šķīdumā un no šķīduma metālā noris ar dažādu ātrumu. Ja pārsvarā ir jonu pāreja no metāliskās fāzes šķīdumā, tad šķīdums uzlādējas pozitīvi, bet metāliskais elektrods — negatīvi. Lādiņiem pakāpeniski palielinoties, katjonu pāreja ar tādu pašu elektrisko lādiņu uzlādētajā šķīdumā tiek aizvien vairāk apgrūtināta, un šī procesa ātrums samazinās, turpretī katjonu pāreja no šķīduma uz negatīvi lādēto elektrodu aizvien paātrinās. Rezultātā abu procesu ātrumi izlīdzinās un starp metālu un šķīdumu iestājas līdzsvars:

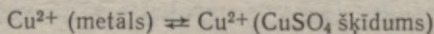


Metāla elektrods šajā stāvoklī izrādās uzlādēts negatīvi, bet šķīdums — pozitīvi. Ja kontakta metāls-šķīdums izveidošanās brīdī katjonu pārejas ātrums no metāla šķīdumā ir mazāks nekā katjonu pārejas ātrums pretējā virzienā, tad starp elektrodu un šķīdumu tāpat iestājas līdzsvars, tikai šajā gadījumā elektrods uzlādējas pozitīvi, bet šķīdums — negatīvi.

Jakobi—Daniela elementā atbilstošs līdzsvars izveidojas starp cinka elektrodu un cinka sulfāta šķīdumu



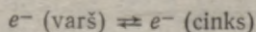
un starp vara elektrodu un vara (II) sulfāta šķīdumu



Šajā elementā ir vēl divas fāzu robežvirsmas — robežvirisma starp vara (II) sulfāta un cinka sulfāta šķīdumiem un robežvirisma starp varu un cinku (sk. 82. att.). Robežvirisma starp šķīdumiem būtiski neietekmē ne EDS, ne arī reakcijas norisi elementa darba laikā. Kas attiecas uz robežvirsmu starp metāliem, tad joni caur to iziet nevar, kā tas ir iespējams caur robežvirsmu metāls-šķīdums, bet caur to var iziet elektroni.* Un šajā gadījumā elektronu

* Atomu un jonu difūzija no viena metāla otrā praktiski notiek tik lēni, ka tā neietekmē līdzsvara iestāšanos uz divu metālu robežvirsmas.

nevienādā enerģētiskā stāvokļa dēļ vara un cinka plāksnītēs sākotnējie elektronu pārejas ātrumi no viena metāla otrā metālā un tam pretējā virzienā ir atšķirīgi. Taču arī šajā gadījumā ātri iestājas līdzsvars, un metāli arī iegūst pretējas zīmes elektriskos lādiņus:



Tādā veidā, ja ķēde nav noslēgta, uz Jakobi—Daniela elementa trijām fāzu robežvirsmām iestājas trīs līdzsvāri, pie tam fāzes elektriski uzlādējas. Tā rezultātā elektronu enerģētiskie stāvokļi uz nenoslēgtas ķēdes galiem nav vienādi — uz vara vadītāja, kas saskaras ar cinka elektrodu, elektronu Gibbsa enerģija ir lielāka nekā uz vadītāja, kas saskaras ar vara elektrodu. Elektronu Gibbsa enerģijas starpība uz ķēdes galiem arī nosaka dotā elementa EDS.

Ja noslēdz ārējo ķēdi, elektroni no cinka elektroda pārvietojas pie vara elektroda. Tāpēc līdzsvars uz fāzu robežvirsmām tiek izjaukts; cinka joni pāriet no metāla šķīdumā, vara joni — no šķīduma metālā, elektroni pārvietojas no cinka elektroda uz vara elektrodu, t. i., noris oksidēšanās-reducēšanās reakcija.

Elektrisko enerģiju principā var dot jebkura oksidēšanās-reducēšanās reakcija. Tomēr reakciju skaits, kuras praktiski izmanto ķīmiskajos elektriskās enerģijas avotos, ir neliels, jo ne jau katra oksidēšanās-reducēšanās reakcija ļauj izveidot galvanisko elementu ar vērtīgām tehniskām īpašībām — lielu un praktiski konstantu EDS, lielu izmantojamās strāvas stiprumu, elementa ilgstošu saglabāšanos utt. Turklāt daudzās oksidēšanās-reducēšanās reakcijās nepieciešamas dārgas izejvielas.

Atšķirībā no vara-cinka elementa visos modernajos galvaniskajos elementos un akumulatoros izmanto nevis divus, bet tikai vienu elektrolītu, jo tādu strāvas avotu ekspluatācija ir daudz ērtāka. Tā, piemēram, svina akumulatoros (sk. 189. §) par elektrolītu lieto sērskābes šķīdumu.

Gandrīz visiem galvaniskajiem elementiem, kurus tagad ražo rūpniecībā, anods izgatavots no cinka, bet katods no mazāk aktīvu metālu oksīdiem. Nozīmīgākie galvaniskie elementi aprakstīti 214. §, bet akumulatori — 189., 201. un 244. §.

Ķīmiskos elektriskās enerģijas avotos lieto dažādās tehnikas nozarēs. Sakaru līdzekļos (radio, telefons, telegrāfs) un elektriskajos mēraparātos tos izmanto par elektriskās barošanas avotiem; automobiļos, lidmašīnās un traktoros tie iedarbina starterus un citas ierīces, kā arī tos lieto transporta līdzekļos un pārnēsājamās gaismas ķermeņos.

Visiem parastajiem ķīmiskajiem elektriskās enerģijas avotiem piemīt divi trūkumi. Pirmkārt, to darbībai nepieciešamas dārgas vielas (piemēram, svins, kadmijs); otrkārt, elektriskās enerģijas daudzums, kuru var dot elements, attiecībā pret tā masu ir mazs. Pēdējos gadu desmitos tiek veikti pētījumi, kuru mērķis ir radīt

tādus galvaniskos elementus, kas savā darba procesā patērētu lētas izejvielas ar nelielu blīvumu, līdzīgas šķidrājam vai gāzveida kurināmajam (dabāsgāze, petroleja, ūdeņradis u. c.). Tādus galvaniskos elementus sauc par kurināmā elementiem. Sobrīd kurināmā elementiem pievērsta liela uzmanība, un var uzskatīt, ka tuvākajā nākotnē kurināmā elementus plaši izmantos.

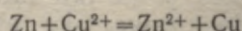
99. Elektrodu potenciāli. Katra oksidēšanās-reducēšanās reakcija summējas no oksidēšanās un reducēšanās pusreakcijām. Ja reakcija noris galvaniskajā elementā vai tiek realizēta elektrolīzes procesā, tad katra pusreakcija noris uz atbilstoša elektroda, tāpēc tās sauc arī par elektrodu procesiem.

Kā redzējam 98. §, tad galvaniskajā elementā norisošajai oksidēšanās-reducēšanās reakcijai atbilst šī elementa elektrodzinēj-spēks E , kuru ar dotās reakcijas Gibbsa enerģijas izmaiņu ΔG saista šāds vienādojums:

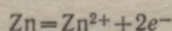
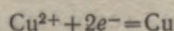
$$\Delta G = -zFE$$

Atbilstoši oksidēšanās-reducēšanās reakcijas sadalīšanai divās pusreakcijās arī elektrodzinēj spēku pieņemts aplūkot kā divu lielumu starpību, kur katrs lielums atbilst savai pusreakcijai. Šos lielumus sauc par elektrodu potenciāliem.

Vara-cinka elementā norisošā reakcija



sadalāma šādās pusreakcijās:



Atbilstoši šī elementa elektrodzinēj spēku E var iedomāties kā elektrodu potenciālu φ starpību, no kuriem φ_1 atbilst pirmajai pusreakcijai, bet φ_2 — otrajai pusreakcijai.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

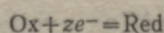
Gibsa enerģijas izmaiņa ΔG_1 , kas atbilst viena mola vara jonu termodinamiski apgriezeniskai reducēšanai, izsakāma šādi:

$$\Delta G_1 = -2F\varphi_1$$

bet Gibbsa enerģijas izmaiņa ΔG_2 , kas atbilst viena mola cinka atomu apgriezeniskai oksidēšanai, izsakāma šādi:

$$\Delta G_2 = -2F\varphi_2$$

Vispārīgā gadījumā jebkuram elektrodu procesam



atbilst elektrodu potenciāls φ un Gibbsa enerģijas izmaiņa ΔG , kas izsakāma šādi:

$$\Delta G = -zF\varphi$$

Sajā gadījumā ar saīsinājumiem Red un Ox apzīmēta elementa reducētā un oksidētā forma.

Turpmāk, runājot par elektrodu procesiem, mēs rakstīsim to vienādojumus reducēšanās reakcijas virzienā (protams, izņemot gadījumus, kad runa ir tieši par oksidēšanos).

Pētot dažādu elektrodu procesu potenciālus, ir noskaidrots, ka to lielums ir atkarīgs no trim šādiem faktoriem: 1) no to vielu dabas, kuras piedalās elektroda procesā; 2) no šo vielu koncentrāciju* attiecības un 3) no sistēmas temperatūras. So atkarību izsaka vienādojums

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Sajā vienādojumā φ^0 — dotā procesa elektroda standartpotenciāls — konstants lielums, kura fizikālā jēga aplūkota tālāk; R — universālā gāzu konstante; T — absolūtā temperatūra; z — elektronu skaits, kuri piedalās procesā; F — Faradeja skaitlis; $[\text{Ox}]$ un $[\text{Red}]$ — vielu koncentrāciju reizinājums, kuras piedalās procesā oksidētā (Ox) un reducētā (Red) formā.

Lieluma φ^0 fizikālā jēga kļūst skaidra, aplūkojot gadījumu, kad visu šajā elektroda procesā piedalošos vielu koncentrācijas (aktivitātes) ir vienādas ar vienu. Tādā gadījumā otrais saskaitāmais vienādojuma labajā pusē pārvēršas par nulli ($\lg 1 = 0$) un vienādojums iegūst šādu veidu:

$$\varphi = \varphi^0$$

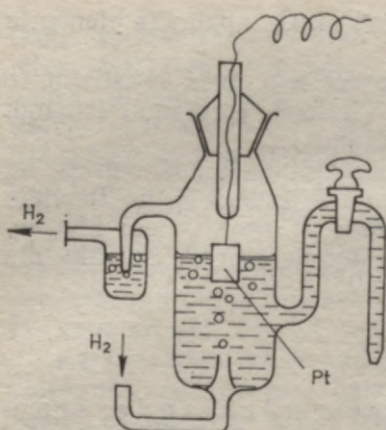
Koncentrācijas (aktivitātes), kas vienādas ar vienu, sauc par standartkoncentrācijām (aktivitātēm). Tāpēc arī šim gadījumam atbilstošo potenciālu sauc par standartpotenciālu. *Elektroda standartpotenciāls* tātad ir dotā elektroda procesa potenciāls, ja visu to vielu koncentrācijas (precīzāk — aktivitātes), kuras šajā procesā piedalās, ir vienādas ar vienu.

Tādējādi elektroda potenciāla vienādojumā pirmais saskaitāmais φ^0 ietver sevī vielas dabas ietekmi uz potenciāla lielumu, bet otrais saskaitāmais $\left(\frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right)$ — koncentrāciju ietekmi. Turklāt abi saskaitāmie mainās atkarībā no temperatūras.

Elektroķīmisko mērījumu standarttemperatūrā ($25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$), ievietojot vienādojumā konstanto lielumu skaitliskās vērtības ($R = 8,31\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $F = 96\,500\text{ C/mol}$), iegūst šādu izteiksmi:

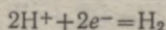
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{z \cdot 96\,500} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

* Izsakoties precīzāk, elektroda potenciāla lielums ir atkarīgs nevis no koncentrāciju attiecības, bet gan no aktivitāšu (sk. 86. §) attiecības, tāpēc visos turpmāk aplūkotajos vienādojumos koncentrāciju vietā faktiski jāliek aktivitātes. Taču nelielas koncentrācijas šķīdumiem kļūda, kas rodas, aktivitāti aizstājot ar koncentrāciju, nav liela.



84. att. Udeņraža elektrods.

Lai izveidotu elektrodu potenciālu skaitlisko vērtību skalas, kāda elektroda procesa potenciāla vērtība jāpieņem vienāda ar nulli. Par etalonu šādas skalas izveidošanā pieņemts elektroda process



Gibsa enerģijas izmaiņu, kas saistīta ar šīs pusreakcijas norisi standartapstākļos, pieņem vienādu ar nulli. Atbilstoši tam arī šī elektroda procesa standartpotenciālu pieņem vienādu ar nulli. Sajā grāmatā, kā arī vairumā citu mūsdienu izdevumu visi elektrodu potenciāli izteikti pēc šīs — tā sauktās **ūdeņraža skalas**.

Iepriekš aplūkotais elektroda process noris uz **ūdeņraža elektroda**. Udeņraža elektrods ir platīna plāksnīte, kas elektrolītiski pārklāta ar melno platīnu un iegremdēta skābes šķīdumā, caur kuru laiž ūdeņradi (84. att.). Udeņradis labi šķīst platīnā, pie tam daļa ūdeņraža molekulu platīna katalītiskā ietekmē sašķeļas atomos. Uz platīna un skābes šķīduma saskares virsmas var norisēt ūdeņraža atomu oksidēšanās vai tā jonu reducēšanās. Platīns, kas līdzīgi sūklim piesātināts ar atomāro ūdeņradi, elektroda reakcijas praktiski nepiedalās.

Udeņraža elektroda potenciāls reproducējams ar ļoti lielu precizitāti. Tāpēc arī ūdeņraža elektrods pieņemts par elektrodu potenciālu skalas veidošanas etalonu.

Noskaidrosim, kādu veidu iegūst elektroda potenciāla vispārīgais vienādojums, ja to attiecina uz ūdeņraža elektrodu. Saskaņā ar elektroda procesa vienādojumu (sk. 267. lpp.) $z=2$, $[\text{Ox}]=[\text{H}^+]^2$, $[\text{Red}]=[\text{H}_2]$. Platīnā izšķīdinātā ūdeņraža koncentrācija ir proporcionāla tā parciālajam spiedienam p_{H_2} :

$$[\text{H}_2] = k p_{\text{H}_2}$$

kur k — dotajā temperatūrā konstants lielums. Ietverot to φ^0 vērtībā, iegūst, ka

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] - 0,030 \lg p_{\text{H}_2}$$

Parasti ūdeņraža parciālo spiedienu p_{H_2} uztur vienādu ar normālo atmosfēras spiedienu, kuru nosacīti pieņem vienādu ar vienu. Tādā gadījumā iegūtā vienādojuma pēdējais loceklis pārvēršas par nulli (īg $l=0$). Tad

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

Tā kā aplūkojamā procesa standartpotenciāls pieņemts vienāds ar nulli, tad

$$\varphi = 0,059 \lg [H^+]$$

un, ievērojot to, ka $\lg [H^+] = -\text{pH}$, galarezultātā iegūst

$$\varphi = -0,059 \text{ pH}$$

Lai noteiktu kāda elektroda procesa potenciālu, jāizveido galvaniskais elements no pētāmā elektroda un ūdeņraža standartelektroda un jāizmēra tā EDS. Tā kā ūdeņraža standartelektroda potenciāls vienāds ar nulli, tad izmērītais EDS arī ir dotā elektroda procesa potenciāls.

Praksē potenciālu mērījumos par salīdzināšanas elektrodu lieto nevis ūdeņraža standartelektrodu, bet citus lietošanas ziņā ērtākus elektrodus, kuru potenciāli attiecībā pret ūdeņraža standartelektrodu ir zināmi. Šādā gadījumā elementa EDS aprēķinam izmanto vienādojumu

$$E = |\varphi_{\text{sal}} - \varphi_x|$$

Šajā vienādojumā E — elementa elektrodzinējspēks; φ_{sal} — salīdzināšanas elektroda zināmais potenciāls; φ_x — pētāmā elektroda potenciāls.

Atrisinot vienādojumu attiecībā pret φ_x , iegūst,

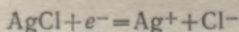
ja $\varphi_{\text{sal}} > \varphi_x$

$$\varphi_x = \varphi_{\text{sal}} - E$$

ja $\varphi_{\text{sal}} < \varphi_x$

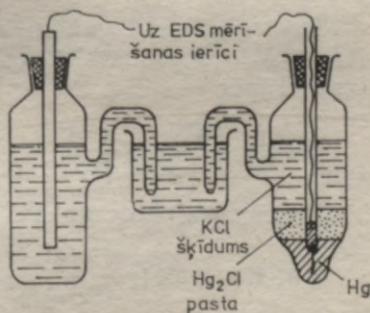
$$\varphi_x = \varphi_{\text{sal}} + E$$

Par salīdzināšanas elektrodziem visbiežāk lieto sudraba hlorīda un kalomela elektrodus. Sudraba hlorīda elektrods sastāv no sudraba stieplītes, kas pārklāta ar AgCl kārtiņu un iegremdēta sālskābes vai tās sāls šķīdumā. Noslēdzot ķēdi, uz elektroda noris reakcija



Kalomela elektrods sastāv no dzīvsudraba, kas pārklāts ar kalomela Hg_2Cl_2 suspensiju KCl šķīdumā. Šo elektrodu potenciāli reproducējas ļoti precīzi. 85. attēlā parādīta ķēde ar kalomela elektrodu.

Lai noteiktu elektroda potenciāla vērtību, nepieciešams izmērīt nevis strādājoša elementa spriegumu, bet tieši EDS. EDS



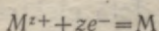
85. att. Ķēde elektroda potenciāla mērīšanai:

pa kreisi — elektrods, kura potenciāls jānosaka; pa labi — kalomela elektrods; vidū — savienojošais trauks.

mērījumos ārējās ķēdes (t. i., mēriekārtas) pretestība ir ļoti liela. Tādos apstākļos reakcija elementā praktiski nenotiek. Tādējādi elektrodu potenciāli atbilst procesa apgriezeniskai norisei vai, kas ir gluži tas pats, elektroķīmiskā līdzsvara stāvoklim uz elektrodēm. Tāpēc bieži elektrodu potenciālus sauc arī par elektrodu līdzsvara potenciāliem vai vienkārši līdzsvara potenciāliem.

Tagad aplūkosim, kādu veidu iegūst elektroda potenciāla vispārīgais vienādojums dažos svarīgākajos gadījumos.

1. Elektroda procesu izsaka vienādojums



kur M apzīmē kaut kāda metāla atomus, bet M^{z+} — tā paša metāla jonus ar lādiņu z .

Šim gadījumam atbilst abi elektrodu vara-cinka elementā, kā arī vispār jebkurš metāla elektrods tā paša metāla sāls šķīdumā. Seit metāla oksidētā forma ir tā joni, bet reducētā forma — metāla atomi. Tātad $[Ox] = [M^{z+}]$, bet $[Red] = \text{const}$, jo atomu koncentrācija metālā nemainīgā temperatūrā ir konstants lielums. Ietverot šīs konstantes vērtību lielumā φ^0 , iegūst

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg [M^{z+}]$$

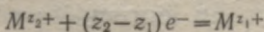
Piemēram, procesam $Ag^{+} + e^{-} = Ag$

$$\varphi = 0,799 + 0,059 \lg [Ag^{+}]$$

bet procesam $Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$

$$\varphi = -0,763 + 0,030 \lg [Zn^{2+}]$$

2. Elektroda procesu izsaka vienādojums



Sajā gadījumā gan metāla oksidētā forma M^{z_2+} , gan reducētā forma M^{z_1+} atrodas šķīdumā, un to koncentrācijas ir mainīgi lielumi. Tāpēc

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z_2 - z_1} \lg \frac{[M^{z_2+}]}{[M^{z_1+}]}$$

Piemēram, procesam $Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$:

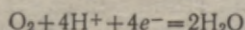
$$\varphi = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Sajā un turpmāk aplūkotajos gadījumos elektrods, uz kura noris elektroda process, izgatavots no inerta materiāla. Visbiežāk par šādu materiālu lieto platīnu.

Mēs aplūkojam piemērus, kur elektrodu procesos piedalījās tikai viena elementa veidotie joni. Tomēr ļoti bieži viela, kas oksī-

dējas vai reducējas, sastāv nevis no viena, bet gan diviem vai vairākiem elementiem. Oksidētāju sastāvā visbiežāk mēdz būt skābeklis, pie tam elektroda procesā parasti piedalās arī ūdens un tā disociācijas produkti — ūdeņraža joni (skābā vidē) un hidroksīd-joni (sārmainā vidē). Noskaidrosim, kādi šādā gadījumā ir elektrodu procesu potenciālu vienādojumi.

3. Elektroda procesu izsaka vienādojums



Sai pusreakcijai (tai norisot reducēšanās reakcijas virzienā) ir ļoti svarīga nozīme metālu korozijas procesos (sk. 196. §). Skābeklis ir pats izplatītākais oksidētājs, kas izraisa metālu koroziju ūdeni saturošā vidē.

Aplūkojamā elektroda procesā skābekļa reducēšanās rezultātā, kas norisinās ar ūdeņraža jonu līdzdalību, veidojas ūdens. No tā izriet, ka $[\text{Red}] = [\text{H}_2\text{O}]^2$, bet $[\text{Ox}] = [\text{O}_2][\text{H}^+]^4$. Ūdens koncentrāciju atšķaidītos šķīdumos var pieņemt par konstantu lielumu. Skābekļa koncentrācija šķīdumā ir proporcionāla tā parciālajam spiedienam virs šķīduma $[\text{O}_2] = k p_{\text{O}_2}$. Veicot nepieciešamos pārveidojumus un apzīmējot konstanto lielumu summu ar φ^0 , iegūst

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2}$$

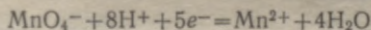
Aplūkojamam procesam $\varphi^0 = 1,228 \text{ V}$, tātad

$$\varphi = 1,228 - 0,059 \text{ pH} + 0,015 \lg p_{\text{O}_2}$$

Ja skābekļa parciālais spiediens vienāds ar normālu atmosfēras spiedienu, ko nosacīti pieņem vienādu ar vienu, tad $\lg p_{\text{O}_2} = 0$ un vienādojums iegūst šādu veidu:

$$\varphi = 1,228 - 0,059 \text{ pH}$$

4. Elektrodu procesiem, kurus attēlo sarežģītāki vienādojumi, potenciālu izteiksmēs ietilpst lielāks mainīgo koncentrāciju skaits. Tā, piemēram, aplūkosim elektroda procesu



Šī pusreakcija (reducēšanās reakcijas virzienā) noris kālija permanganātam skābā vidē reaģējot ar vairumu reducētāju.

Visu šajā elektroda procesā piedalošos vielu koncentrācijas ir mainīgi lielumi; izņēmums ir ūdens. Dotā procesa $\varphi^0 = 1,507 \text{ V}$. Elektroda potenciāla vienādojums ir šāds:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{8 \cdot 0,059}{5} \lg [\text{H}^+] = \\ &= 1,507 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,095 \text{ pH} \end{aligned}$$

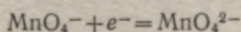
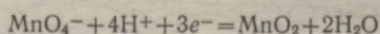
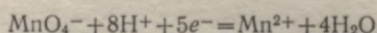
Kā redzams 3. un 4. piemērā, tajos elektroķīmiskajos procesos, kas norisinās ar ūdens līdzdalību, ūdeņraža jonu koncentrācija ietilpst potenciāla vienādojuma logaritmiskā locekļa skaitītājā. Tāpēc tādu procesu elektrodu potenciāli ir atkarīgi no šķīduma pH un to skaitliskās vērtības ir jo lielākas, jo skābāks šķīdums.

Kā jau iepriekš minēts, elektroda potenciāla atkarība no elektroda procesā piedalošos vielu dabas ietverta lielumā φ^0 . Sakarā ar to visus elektrodu procesus pieņemts sakārtot rindā pēc to standartpotenciālu lielumiem. Svarīgāko elektrodu procesu vienādojumi un tiem atbilstošie elektrodu potenciāli sakārtoti 19. tabulā φ^0 vērtību pieaugšanas kārtībā.

Kādas elektroķīmiskās sistēmas stāvoklis šajā rindā raksturo tās oksidēšanās-reducēšanās spēju. Ar jēdzienu elektroķīmiskā sistēma šeit saprotam visu dotajā elektroda procesā piedalošos vielu kopumu.

Oksidēšanās-reducēšanās spēja būtībā ir jēdziens, kas raksturo tieši elektroķīmisko sistēmu, kaut arī bieži runā par kādas vielas vai jona oksidēšanās-reducēšanās spēju. Te tomēr jāņem vērā, ka daudzas vielas var oksidēties vai reducēties līdz dažādiem produktiem. Piemēram, kālija permanganāts (MnO_4^- jons) atkarībā no apstākļiem (vispirms jau atkarībā no šķīduma pH) reducējas vai nu līdz Mn^{2+} jonam, līdz MnO_2 vai līdz MnO_4^{2-} jonam.

Attiecīgo elektrodu procesu vienādojumi ir šādi:



Tā kā šo triju elektrodu procesu standartpotenciāli ir atšķirīgi (sk. 19. tab.), tad atšķirīgs ir arī šo triju sistēmu novietojums φ^0 rindā. Tādā veidā viens un tas pats oksidētājs MnO_4^- standartpotenciālu rindā ieņem vairākas vietas.

19. tabula

**Elektrodu potenciāli ūdens šķīdumos 25 °C temperatūrā,
ja gāzu parciālais spiediens vienāds
ar normālu atmosfēras spiedienu**

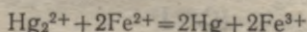
Elektroda process	Elektroda potenciāla vienādojums
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	$\varphi = -3,045 + 0,059 \lg [\text{Li}^+]$
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	$\varphi = -2,925 + 0,059 \lg [\text{Rb}^+]$
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	$\varphi = -2,924 + 0,059 \lg [\text{K}^+]$
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	$\varphi = -2,923 + 0,059 \lg [\text{Cs}^+]$
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	$\varphi = -2,866 + 0,030 \lg [\text{Ca}^{2+}]$
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	$\varphi = -2,714 + 0,059 \lg [\text{Na}^+]$
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	$\varphi = -2,363 + 0,030 \lg [\text{Mg}^{2+}]$
$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	$\varphi = -2,251 - 0,059 \lg [\text{H}^-]$

Elektroda process	Elektroda potenciāla vienādojums
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	$\varphi = -1,663 + 0,020 \lg [\text{Al}^{3+}]$
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	$\varphi = -1,630 + 0,030 \lg [\text{Ti}^{2+}]$
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	$\varphi = -1,179 + 0,030 \lg [\text{Mn}^{2+}]$
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	$\varphi = -0,913 + 0,030 \lg [\text{Cr}^{2+}]$
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	$\varphi = -0,763 + 0,030 \lg [\text{Zn}^{2+}]$
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	$\varphi = -0,744 + 0,020 \lg [\text{Cr}^{3+}]$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	$\varphi = -0,60 + 0,059 \lg \frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{CN}^-]^2}$
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	$\varphi = -0,059 \text{ pH}$
$\text{I}_2(\text{kr.}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	$\varphi = 0,530 - 0,059 \lg [\text{I}^-]$
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	$\varphi = 0,564 + 0,059 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^{2-}]}$
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	$\varphi = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,775 + 0,059 \lg [\text{NO}_3^-] - 0,118 \text{ pH}$
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	$\varphi = 0,789 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{2+}]$
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	$\varphi = 0,799 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	$\varphi = 0,850 + 0,030 \lg [\text{Hg}^{2+}]$
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	$\varphi = 0,920 + 0,030 \lg \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$
$\text{Br}_2(\text{šķ.}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	$\varphi = 1,065 - 0,059 \lg [\text{Br}^-]$
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	$\varphi = 1,188 + 0,030 \lg [\text{Pt}^{2+}]$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,228 - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,333 + 0,010 \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - 0,138 \text{ pH}$
$\text{Cl}_2(\text{g.}) + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	$\varphi = 1,359 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	$\varphi = 1,498 + 0,020 \lg [\text{Au}^{3+}]$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,507 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,095 \text{ pH}$
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,685 + 0,030 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,118 \text{ pH}$
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	$\varphi = 1,692 + 0,059 \lg [\text{Au}^+]$
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,692 + 0,020 \lg [\text{MnO}_4^-] - 0,079 \text{ pH}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,776 + 0,030 \lg [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,059 \text{ pH}$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	$\varphi = 2,010 + 0,030 \lg \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}$
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	$\varphi = 2,87 - 0,059 \lg [\text{F}^-]$

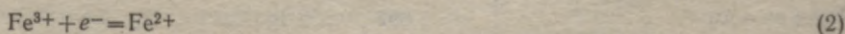
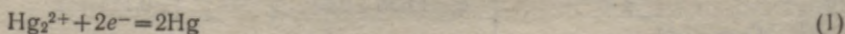
Elementiem, kam savienojumos ir tikai viena oksidēšanas pakāpe, ir vienkārši oksidēšanas-reducēšanas raksturojumi, un tie standartpotenciālu rindā aizņem maz vietu. Pie šādiem elementiem pieder galvenokārt periodiskās sistēmas I... III grupu galveno apakšgrupu metāli. Turpretī daudz vietu φ^0 rindā aizņem tie elementi, kas veido savienojumus ar dažādu oksidēšanas pakāpi, — nemetāli un daudzi periodiskās sistēmas blakus apakšgrupu metāli.

Izmantojot elektrodu standartpotenciālu rindu, iespējams rast atbildi uz jautājumu par oksidēšanas-reducēšanas reakciju patvaļīgas norises virzienu. Tāpat kā jebkuras ķīmiskas reakcijas vispārīgā gadījumā, noteicošais faktors ir reakcijas izobārā potenciāla izmaiņas zīme. Ja no divām elektroķīmiskajām sistēmām izveido galvanisko elementu, tad, elementam darbojoties, elektroni patvaļīgi pārvietojas no elementa negatīvā pola uz pozitīvo polu, t. i., no elektroķīmiskās sistēmas ar mazāku elektroda potenciāla vērtību uz sistēmu ar lielāku potenciāla vērtību. Tas nozīmē, ka pirmā sistēma darbojas kā reducētājs, bet otrā — kā oksidētājs. No tā izriet, ka galvaniskajā elementā *oksidēšanas-reducēšanas reakcija var patvaļīgi norisēt virzienā, kurā elektroķīmiskā sistēma ar augstāko elektroda potenciāla vērtību darbojas kā oksidētājs, t. i., tā reducējas*. Vielām tieši reaģējot savā starpā, iespējams reakcijas virziens, protams, ir tāds pats kā realizējot reakciju galvaniskajā elementā.

Ja oksidētājs un reducētājs φ^0 rindā atrodas tālu viens no otra, tad reakcijas virzienu praktiski pilnīgi nosaka to savstarpējais stāvoklis šajā rindā. Tā, piemēram, cinks ($\varphi^0 = -0,763$ V) izspiež varu ($\varphi^0 = +0,337$ V) no tā sāļu ūdens šķīdumiem jebkurā praktiski iespējamā šī šķīduma koncentrācijā. Ja turpretī φ^0 vērtības oksidētājam un reducētājam atšķiras maz, tad, noskaidrojot jautājumu par reakcijas patvaļīgas norises virzienu, jāņem vērā arī attiecīgo vielu koncentrāciju ietekme uz elektrodu potenciāliem. Tā, piemēram, reakcija



var patvaļīgi norisēt kā no kreisās uz labo pusi, tā arī no labās uz kreiso pusi. Tās norises virzienu nosaka dzelzs un dzīvsudraba jonu koncentrācijas. Šajā reakcijā darbojas divas elektroķīmiskās sistēmas:



Attiecīgo elektrodu procesu potenciāli ir šādi:

$$\varphi_1 = 0,789 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$\varphi_2 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Aprēķina φ_1 un φ_2 vērtības, ja $[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1}$ un $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4}$ mol/1000 g H_2O :

$$\varphi_1 = 0,789 + 0,030 \lg 10^{-1} = 0,789 - 0,030 \cong 0,76 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0,771 - 3 \cdot 0,059 \cong 0,59 \text{ V}$$

Tātad dotajai koncentrāciju attiecībai $\varphi_1 > \varphi_2$ un reakcija noris no kreisās puses uz labo pusi.

Tagad aprēķina φ_1 un φ_2 vērtības gadījumā, kad koncentrāciju attiecība ir apgriezta iepriekšminētajai attiecībai. Pieņem, ka

$[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$, bet $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-1}$ mol/1000 g H_2O :

$$\varphi_1 = 0,789 + 0,030 \lg 10^{-4} = 0,789 - 4 \cdot 0,030 \cong 0,67 \text{ V}$$

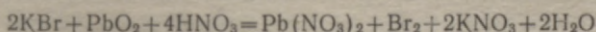
$$\varphi_2 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0,771 + 3 \cdot 0,059 \cong 0,95 \text{ V}$$

Tātad, pastāvot šādām koncentrācijām, $\varphi_2 > \varphi_1$ un reakcija noris no labās puses uz kreiso pusi.

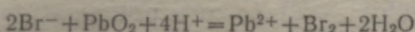
Ja oksidēšanās-reducēšanās reakcija noris ar ūdens un ūdeņraža jonu vai hidroksidjonu līdzdalību, nepieciešams ievērot arī vides pH skaitlisko vērtību.

19. tabulā ietvertas 37 pusreakcijas. Kombinējot tās citu ar citu, iespējams noskaidrot patvaļīgi norisošas reakcijas virzienu $\frac{37 \cdot 36}{2} = 666$ reakcijām.

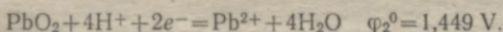
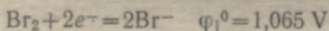
Piemērs. Noteikt iespējamās norises virzienu šādai reakcijai:



Uzraksta reakcijas vienādojumu jonu veidā:



19. tabulā uzmeklē elektrodu standartpotenciālus elektroķīmiskajām sistēmām, kas piedalās reakcijā:



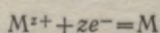
Oksidētājs vienmēr ir tā elektroķīmiskā sistēma, kuras elektroda potenciāls ir lielāks. Tā kā φ_2^0 ir ievērojami lielāks par φ_1^0 tad praktiski vienmēr neatkarīgi no savstarpēji reaģējošo vielu koncentrācijām bromīdjonu ir reducētāji, kurus oksidē svina(IV) oksīds, un reakcija patvaļīgi noris no kreisās uz labo pusi.

Jo tālāk standartpotenciālu rindā atrodas kāda sistēma, t. i., jo lielāks tās standartpotenciāls, jo spēcīgāks oksidētājs ir tās oksidētā forma. Un otrādi — jo tuvāk rindas sākumam atrodas sistēma, t. i., jo mazāka tās φ^0 vērtība, jo spēcīgāks reducētājs ir

tās reducētā forma. Patiešām, rindas beigās starp sistēmu oksidētājām formām atrodami tādi spēcīgi oksidētāji, kā F_2 , H_2O_2 un MnO_4^- . Turpretī paši spēcīgākie reducētāji meklējami starp sistēmu reducētājām formām rindas sākumā (sārmu un sārmzemju metāli).

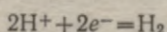
Oksidēšanās-reducēšanās reakciju laikā izejvielu koncentrācijas samazinās, bet reakcijas produktu koncentrācijas palielinās. Tas izraisa abu pusreakciju potenciālu izmaiņu — oksidētāja elektroda potenciāls samazinās, bet reducētāja elektroda potenciāls palielinās. Kad abu procesu potenciāli kļūst savstarpēji vienādi, reakcija izbeidzas — iestājas ķīmiskais līdzsvars.

100. Metālu spriegumu rinda. Ja no visas elektrodu standartpotenciālu rindas izdala tikai tos elektrodu procesus, kuri atbilst vispārīgam vienādojumam



iegūst metālu spriegumu rindu. Šajā rindā kopā ar metāliem vienmēr ievieto arī ūdeņradi, lai varētu redzēt, kuri metāli spēj izspiest ūdeņradi no skābju ūdens šķīdumiem. Svarīgāko metālu spriegumu rinda dota 20. tabulā. Jebkura metāla vieta spriegumu rindā raksturo šī metāla spēju piedalīties oksidēšanās-reducēšanās reakcijās, kas noris ūdens šķīdumos standartapstākļos. Metālu joni ir oksidētāji, bet metāli vienkāršu vielu veidā — reducētāji. Jo tālāk spriegumu rindā atrodas metāls, jo spēcīgāki oksidētāji ūdens šķīdumā ir tā joni, un otrādi — jo tuvāk rindas sākumam atrodas metāls, jo spēcīgāk izteiktas tā vienkāršās vielas — metāla reducējošās īpašības.

Elektroda procesa



potenciāls neitrālā vidē ($pH=7$) vienāds ar $-0,059 \cdot 7 = -0,41$ V (sk. 269. lpp.). Aktīvie metāli rindas sākumā, kuru potenciāli ievērojami negatīvāki par $-0,41$ V, izspiež ūdeņradi no ūdens. Magnijs izspiež ūdeņradi tikai no karsta ūdens. Metāli, kas spriegumu rindā atrodas starp magniju un kadmiju, parasti ūdeņradi no ūdens neizspiež. Uz šo metālu virsmas izveidojas oksīdu aizsargkārtiņa.*

Metāli, kas spriegumu rindā atrodas starp magniju un ūdeņradi, izspiež ūdeņradi no skābju šķīdumiem, pie tam uz dažu metālu virsmas tāpat veidojas aizsargkārtiņa, kas bremzē reakcijas norisi. Tā, piemēram, oksīda kārtiņa, kas veidojas uz alumīnija virsmas, padara šo metālu stabilu ne tikai pret ūdens iedarbību,

* Metālu potenciāli ūdenī, protams, ievērojami atšķiras no to potenciāliem standartapstākļos; vairumā gadījumu tie kļūst negatīvāki. Tomēr tas nekādā ziņā neietekmē secinājumu pareizību, novērtējot metālu spēju izspiest ūdeņradi no ūdens.

Metālu spriegumu rinda

Elektroda procesa vienādojums	Standart-potenciāls Φ^0 25 °C temperatūrā (V)	Elektroda procesa vienādojums	Standart-potenciāls Φ^0 25 °C temperatūrā (V)
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,924	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,215
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,630	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,520
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,789
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,850
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,188
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,498
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,692

bet arī pret dažu skābju iedarbību. Svins nešķīst sērskābē, ja tās koncentrācija ir mazāka par 80%, jo svina un sērskābes reakcijā veidojas nešķīstošs sāls PbSO_4 , kas izveido uz metāla virsmas aizsargkārtiņu. Metālu oksidēšanās procesa spēcīgu bremsēšanu, ko izraisa uz tā virsmas esošā oksīdu vai sāļu aizsargkārtiņa, sauc par pasivēšanu, bet metāla stāvokli šādos apstākļos — par pasivētu stāvokli.

Metāli var aizvietot cits citu sāļu šķīdumos. Reakcijas virzienu nosaka to savstarpējais stāvoklis spriegumu rindā. Aplūkojot konkrētus šādu reakciju gadījumus, jāatceras, ka aktīvie metāli izspiež ūdeņradi ne tikai no ūdens, bet arī no jebkura ūdens šķīduma. Tāpēc metālu savstarpēja aizvietošana to sāļu šķīdumos praktiski novērojama tikai tiem metāliem, kuri spriegumu rindā atrodas aiz magnija.

Metālu aizvietošanu to savienojumos ar citiem metāliem pirmais plaši pētīja N. Beketovs*. Savu pētījumu rezultātā viņš sakārtoja metālus pēc to ķīmiskās aktivitātes tā sauktajā «aizvietošanas rindā», ko var uzlūkot par metālu spriegumu rindas prototipu.

* Nikolajs Beketovs (1826—1911) — ievērojams krievu zinātnieks — fizikālķīmiķis. N. Beketova izcilākais darbs ir «Pētījumi par vienu elementu aizvietošanu ar citiem», kas publicēts 1865. gadā. Viņš atklāja alumīnija spēju augstā temperatūrā aizvietot citus metālus to oksīdos. Šis atklājums vēlāk kļuva par pamatu metalotermijai (sk. 192. §), kuru tagad plaši lieto metalurģijā. N. Beketovs veicis ļoti daudzus termokīmiskos mērījumus. Viņš pirmais 1865. gadā uzsācis jauna mācību priekšmeta — fizikālās ķīmijas — pasniegšanu.

Dažu metālu novietojums spriegumu rindā un periodiskajā sistēmā pirmajā mirklī šķiet pretrunīgs. Tā, piemēram, saskaņā ar vietu periodiskajā sistēmā kālija ķīmiskajai aktivitātei vajadzētu būt lielākai par nātrija aktivitāti, bet nātrija aktivitātei savukārt lielākai par litija aktivitāti. Spriegumu rindā turpretī visaktīvākais izrādās litijs, bet kālijs ieņem starpstāvokli starp litiju un nātriju. Cinkam un varam, spriežot pēc novietojuma periodiskajā sistēmā, vajadzētu būt ar aptuveni vienādu ķīmisko aktivitāti, bet spriegumu rindā cinks atrodas stipri tuvāk rindas sākumam nekā varš. Šādai neatbilstībai ir savs iemesls.

Salīdzinot metālus pēc ieņemamā stāvokļa periodiskajā sistēmā, par to ķīmiskās aktivitātes — reducēšanas spējas — mēru pieņem brīvo atomu jonizācijas enerģijas lielumu. Tiešām, pārvietojoties, piemēram, periodiskās sistēmas I grupas galvenajā apakšgrupā virzienā no augšas uz leju, atomu jonizācijas enerģija samazinās, jo tā saistīta ar atomu rādus palielināšanos (t. i., ar ārējo elektronu aizvien lielāku attālināšanos no kodola) un arvien pieaugošu kodola pozitīvā lādiņa ekranēšanu ar elektronu starpslāņiem (sk. 31. §). Tāpēc kālija atomi uzrāda lielāku ķīmisko aktivitāti (tiem piemīt spēcīgākas reducējošās īpašības) nekā nātrija atomi, bet nātrija atomi — lielāku ķīmisko aktivitāti nekā litija atomi.

Turpretī salīdzinot metālus spriegumu rindā, par ķīmiskās aktivitātes mēru pieņem darbu, kas jāveic, pārvēršot metālu, kurš atrodas cietā stāvoklī, hidratētos jonus ūdens šķīdumā. Šo darbu var iedomāties kā summu, ko veido trīs saskaitāmie: atomizācijas enerģija — enerģija, kas nepieciešama metāla kristāla pārvēršanai izolētos atomos, brīvo metāla atomu jonizācijas enerģija un, visbeidzot, izveidojušos jonu hidratācijas enerģija. Atomizācijas enerģija raksturo dotā metāla kristālrežģa stiprumu. Atomu jonizācijas enerģiju, kas nepieciešama valences elektronu atraušānai, tieši nosaka metāla stāvoklis periodiskajā sistēmā. Hidratācijā izdalītā enerģija ir atkarīga no jona elektronstruktūras, tā lādiņa un rādusa. Litija un kālija joniem ir vienādi lādiņi, bet atšķirīgi rādus, tāpēc tie ap sevi rada atšķirīgus elektriskos laukus. Lauks, kas veidojas ap izmēros mazajiem litija joniem, ir daudz stiprāks nekā lauks ap lielajiem kālija joniem. No tā izriet, ka, hidratējoties litija joniem, izdalās vairāk enerģijas nekā hidratējoties kālija joniem.

Tādējādi aplūkotajā pārvērtības procesā enerģiju patērē atomizācijai un jonizācijai, bet hidratācijas procesā enerģija izdalās. Jo mazāks ir enerģijas summārais patēriņš, jo vieglāk realizējas viss process un jo tuvāk spriegumu rindas sākumam novietojas dotais metāls. Taču no trim saskaitāmajiem, kas veido kopējo enerģijas bilanci, tikai vienu — jonizācijas enerģiju — tieši nosaka metāla atrašanās vieta periodiskajā sistēmā. Tāpēc arī nav pamata sagaidīt, ka metālu savstarpējais novietojums spriegumu rindā vienmēr atbildīs to stāvoklim periodiskajā sistēmā. Tāpēc

arī litijam summārais enerģijas patēriņš izrādās mazāks nekā kālijam un atbilstoši tam litijs spriegumu rindā atrodas pirms kālija.

Varam un cinkam enerģija, kas jāpatērē brīvo atomu jonizācijai, un enerģija, kas izdalās jonu hidratācijā, ir līdzīgas. Taču metāliskais varš veido daudz stabilāku kristālrežģi nekā cinks, kā tas redzams, salīdzinot šo metālu kušanas temperatūras — cinks kūst 419,5°C temperatūrā, bet varš tikai 1083°C temperatūrā. Tāpēc abu metālu atomizācijai nepieciešamās enerģijas ievērojami atšķiras un līdz ar to ievērojami atšķiras arī summārie enerģijas patēriņi visam procesam. Varam tas ir ievērojami lielāks nekā cinkam, un tas arī nosaka abu šo metālu savstarpējo stāvokli spriegumu rindā.

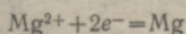
Ja ūdens vietā ņem kādu neūdens šķīdinātāju, metālu savstarpējais izvietojums spriegumu rindā var mainīties. Iemesls tam ir dažādu metālu jonu solvatācijas enerģijas atšķirīgās izmaiņas, mainoties šķīdinātājiem.

Tā, piemēram, vara jons visai enerģiski solvatējas dažos organiskajos šķīdinātājos. Tā rezultātā varš šādos šķīdinātājos spriegumu rindā novietojas pirms ūdeņraža un tāpēc izspiež to no skābju šķīdumiem.

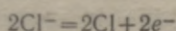
Tādā veidā metālu spriegumu rinda atšķirībā no elementu periodiskās sistēmas neatpoguļo vispārīgas likumsakarības, uz kuru pamata varētu veidot metālu ķīmisko īpašību vispusīgu raksturojumu. Spriegumu rinda vienīgi raksturo elektroķīmiskās sistēmas *metāls-metāla jons* oksidēšanās-reducēšanās spēju stingri noteiktos apstākļos — ūdens šķīdumos 25°C temperatūrā, ja metāla jona koncentrācija (aktivitāte) ir vienāda ar vienu.

101. Elektrolīze. Elektrolīze ir to procesu kopums, kuri noris, līdzstrāvai plūstot caur elektroķīmisko sistēmu, ko veido divi elektrodi un elektrolīta šķīdums vai kausējums.

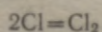
Par elektrolīzes piemēru var noderēt magnija hlorīda kausējuma elektrolīze. Strāvai plūstot caur MgCl₂ kausējumu, magnija katjoni elektriskā lauka ietekmē pārvietojas pie negatīvā elektroda. Te, iedarbojoties ar elektroniem, kuri tiek pievadīti pa ārējo ķēdi, joni reducējas:



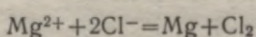
Anjoni — hlorīdijoni — pārvietojas pie pozitīvā elektroda, kur, atdodot elektronu pārpalikumu, tie oksidējas. Primārais process ir pati elektroķīmiskā stadija — hlorīdjonu oksidēšana



bet sekundārais process — izveidojušos hlora atomu savienošānās molekulās



Saskaitot procesu vienādojumus, kuri norisinās pie elektrodiem, iegūst summāro oksidēšanās-reducēšanās reakcijas vienādojumu magnija hlorīda $MgCl_2$ kausējuma elektrolīzes procesam:



Šī reakcija nevar norisēt patvaļīgi; enerģiju, kas nepieciešama tās norisei, pievada no ārējā strāvas avota.

Tāpat kā ķīmiskā elektriskās enerģijas avota gadījumā elektrodu, uz kura notiek reducēšana, sauc par katodu; elektrodu, uz kura notiek oksidēšana, sauc par anodu. Taču elektrolīzes procesā katods uzlādēts negatīvi, bet anods — pozitīvi, t. i., elektrodu lādiņu zīmju sadalījums ir pretējs strādājošā galvaniskā elementa lādiņu sadalījumam. Iemesls ir tāds, ka procesi, kuri noris elektrolīzes gaitā, principā ir pretēji procesiem, kuri noris strādājošā galvaniskajā elementā. *Elektrolīzes procesā ķīmisko reakciju realizē uz elektriskās strāvas enerģijas rēķina, kuru pievada no ārienes, turpretī strādājošā galvaniskajā elementā patvaļīgi norisošas ķīmiskās reakcijas enerģija pārvēršas elektriskajā enerģijā.*

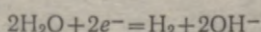
Aplūkojot ūdens šķīdumu elektrolīzes procesu, jāievēro, ka katrā ūdens šķīdumā kopā ar elektrolīta joniem ir arī ūdens disociācijā izveidojušies H^+ un OH^- joni. Elektriskajā laukā ūdeņraža joni virzās uz katodu, bet hidroksīdjonu — uz anodu. Tādējādi pie katoda var izlādēties kā elektrolīta katjoni, tā arī ūdeņraža katjoni. Līdzīgā veidā pie anoda var notikt kā elektrolīta anjonu, tā arī hidroksīdjonu izlādēšanās. Turklāt arī pašas ūdens molekulas var elektroķīmiski oksidēties vai reducēties.

Tieši kādi elektroķīmiskie procesi elektrolīzes gaitā noris pie elektrodiem, tas vispirms ir atkarīgs no attiecīgo elektroķīmisko sistēmu elektrodu potenciālu relatīvajām vērtībām. No vairākiem iespējamiem procesiem noris tas, kura realizēšana saistīta ar minimālu enerģijas patēriņu. Tas nozīmē, ka uz katoda reducējas to elektroķīmisko sistēmu oksidētās formas, kurām ir vislielākais elektroda potenciāls, bet uz anoda oksidējas to sistēmu reducētās formas, kurām ir vismazākais elektroda potenciāls. Dažu elektroķīmisko procesu norisi bremsē elektroda materiāls; tādi gadījumi aplūkoti tālāk.

Aplūkojot katodprocesus, kas noris, elektrolizējot ūdens šķīdumus, aprobežosimies ar svarīgāko gadījumu — katodisko reducēšanu, kuras rezultātā iegūst elementus brīvā veidā. Te jāievēro ūdeņraža jonu reducēšanās procesa potenciāla lielums. Šis potenciāls ir atkarīgs no ūdeņraža jonu koncentrācijas (sk. 268. lpp.); neitrāliem šķīdumiem ($pH=7$) tā vērtība $\varphi = -0,059 \cdot 7 = -0,41$ V. Tāpēc, ja elektrolīta katjons ir metāls, kura elektroda potenciāls ievērojami pozitīvāks par $-0,41$ V, no tāda elektrolīta neitrāla šķīduma uz katoda izdalās metāls. Tādi metāli spriegumu rindā atrodas ūdeņraža tuvumā — gan pirms ūdeņraža (sākot aptuveni ar alvu), gan arī aiz tā. Ja turpretī elektrolīta katjons ir metāls, kura elektroda potenciāls ievērojami

negatīvāks par $-0,41$ V, metāls nereducējas, bet izdalās ūdeņradis. Pie šādiem metāliem pieskaitāmi metāli, kas atrodas spriegumu rindas sākumā — aptuveni līdz titānam. Visbeidzot, ja metāla potenciāls tuvs $-0,41$ V (metāli, kas atrodas spriegumu rindas vidusdaļā — Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), tad atkarībā no šķīduma koncentrācijas un elektrolīzes apstākļiem* iespējama kā metāla reducēšanās, tā arī ūdeņraža izdalīšanās. Bieži novērojama metāla un ūdeņraža vienlaicīga izdalīšanās.

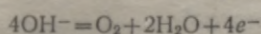
Ūdeņraža elektroķīmiska izdalīšanās no skābiem šķīdumiem notiek ūdeņraža jonu izlādēšanās rezultātā. Turpretī neitrālos vai sārmainos šķīdumos tas notiek ūdens elektroķīmiskās reducēšanās rezultātā:



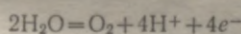
Tādējādi katodprocesa raksturs ūdens šķīdumu elektrolīzes gadījumā atkarīgs pirmām kārtām no attiecīgā metāla atrašanās vietas spriegumu rindā. Vairākos gadījumos liela nozīme ir šķīduma pH, metāla jonu koncentrācijai un citiem elektrolīzes apstākļiem.

Aplūkojot anodprocesus, jāievēro, ka elektrolīzes gaitā anoda materiāls var oksidēties. Sakarā ar to izšķir elektrolīzi ar inerti anodu un elektrolīzi ar aktīvu anodu. Inerts anods veidots no materiāla, kas elektrolīzes procesā neoksidējas. Aktīvā anoda materiāls elektrolīzes procesā var oksidēties. Par inerto anodu materiāliem visbiežāk lieto grafitu, ogli un platīnu.

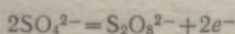
Elektrolizējot sārmu, skābekli saturošu skābju un to sāļu, kā arī fluorūdeņražskābes un tās sāļu ūdens šķīdumus, uz inertā anoda notiek ūdens elektroķīmiskā oksidēšanās, kuras rezultātā izdalās skābeklis. Atkarībā no šķīduma pH šis process var norisēt atšķirīgi un to var pierakstīt ar dažādiem vienādojumiem. Sārmainā vidē vienādojumam ir šāds veids:



bet skābā un neitrālā vidē —



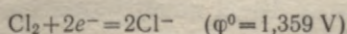
Aplūkotajos gadījumos ūdens elektroķīmiskā oksidēšanās ir enerģētiski visizdevīgākais process. Skābekli saturošie anjoni vai nu nav spējīgi oksidēties, vai arī to oksidēšanai nepieciešami ļoti augsti potenciāli. Piemēram, SO_4^{2-} jona oksidēšanās



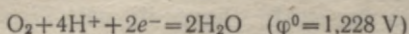
standartpotenciāls ir vienāds ar 2,010 V. Tas ievērojami pārsniedz ūdens oksidēšanās standartpotenciālu (1,228 V). F^- jona oksidēšanās standartpotenciāla skaitliskā vērtība ir vēl lielāka (2,87 V).

* Svarīgākie elektrolīzes nosacījumi ir strāvas blīvums, temperatūra, šķīduma sastāvs. Par strāvas blīvumu sauc strāvas stipruma attiecību pret elektroda darba laukumu.

Elektrolizējot skābekli nesaturošu skābju un to sāļu ūdens šķīdumus (izņēmums — HF un fluorīdi), pie anoda izlādējas anjoni. Tā, piemēram, elektrolizējot HI, HBr, HCl un to sāļu šķīdumus, pie anoda izdalās attiecīgais halogēns. Atzīmēsim, ka hlora izdališanās HCl un tās sāļu elektrolīzē ir pretrunā ar sistēmu



un



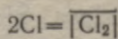
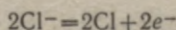
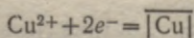
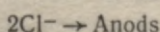
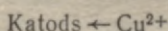
savstarpējo stāvokli elektrodu standartpotenciālu rindā. So anomāliju izraisa ievērojamais pārspriegums (sk. 104. §) otrajā elektrodā procesā, jo anoda materiāls bremsē skābekļa izdališanās procesu.

Aktīvā anoda gadījumā konkurējošo oksidēšanās procesu skaits pieaug līdz trim — ūdens elektroķīmiskā oksidēšanās ar skābekļa izdališanos; anjona izlādēšanās (t. i., tā oksidēšanās) un anoda metāla elektroķīmiskā oksidēšanās (tā sauktā metāla anodšķīšana). No šiem iespējamajiem procesiem noris tas, kas enerģētiski ir visizdevīgākais. Ja anoda metāls standartpotenciālu rindā atrodas pirms abām pārējām elektroķīmiskajām sistēmām, novērojama metāla anodšķīšana. Pretējā gadījumā vai nu izdalās skābeklis, vai arī notiek anjonu izlāde.

Aplūkosim dažus tipiskākos ūdens šķīdumu elektrolīzes gadījumus.

CuCl_2 šķīduma elektrolīze ar inertu anodu. Varš spriegumu rindā atrodas aiz ūdeņraža — tāpēc pie katoda noris Cu^{2+} izlādēšanās un metāliskā vara izdališanās. Pie anoda izlādējas hlorīdioni.

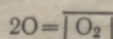
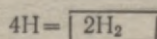
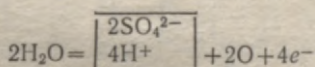
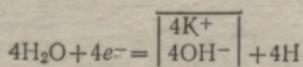
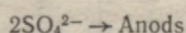
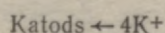
*Vara (II) hlorīda šķīduma elektrolīzes shēma:**



K_2SO_4 šķīduma elektrolīze ar inertu anodu. Tā kā kālijs atrodas spriegumu rindas sākumā, tad pie katoda izdalās ūdeņradis un uzkrājas OH^- joni. Pie anoda izdalās skābeklis un uzkrājas H^+ joni. Tajā pašā laikā katodtelpā uzkrājas aizvien vairāk K^+ jonu, bet anodtelpā — SO_4^{2-} jonu. Tādējādi šķīdums viscaur paliek elektroneitrāls. Tomēr katodtelpā uzkrājas sārms, bet anodtelpā — skābe.

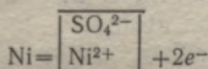
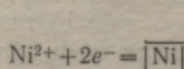
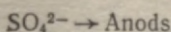
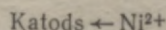
* Sajā un turpmākajās shēmās kvadrātiņos ietvertas to vielu formulas, kuras ir elektrolīzes galaprodukti.

Kālija sulfāta elektrolīzes shēma:



$NiSO_4$ šķīduma elektrolīze ar niķeļa anodu. Niķeļa standartpotenciāls ($-0,250$ V) nedaudz pārsniedz $-0,41$ V; tāpēc, elektrolizējot neitrālu $NiSO_4$ šķīdumu, uz katoda galvenokārt notiek Ni^{2+} jonu izlādēšanās un metāla izdalīšanās. Uz anoda norisinās tam pretējs process — metāla oksidēšanās, jo niķeļa potenciāls ir stipri mazāks par ūdens oksidēšanās potenciālu, bet vēl jo vairāk — par SO_4^{2-} jona oksidēšanās potenciālu. Tāpēc šajā gadījumā šķīduma elektrolīze aprobežojas ar anoda metāla šķīšanu un izdalīšanos uz katoda.

Niķeļa sulfāta šķīduma elektrolīzes shēma:



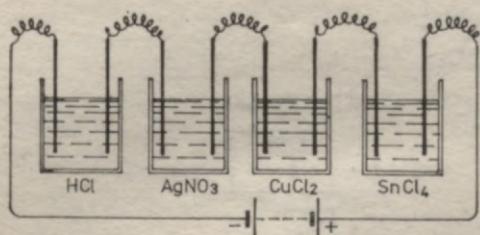
Šo procesu izmanto niķeļa elektrolītiskai attīrīšanai (tā sauktā elektrolītiskā rafinēšana, sk. 103. §).

102. Elektrolīzes likumi. Elektrolīzes procesa kvantitatīvās likumsakarības pirmais pētīja izcilais angļu fiziķis M. Faradejs* XIX gadsimta trīsdesmitajos gados. Savu pētījumu rezultātā viņš formulēja šādus elektrolīzes likumus.

1. Elektrolīzes procesā iegūtās vielas masa ir proporcionāla caur šķīdumu izplūdušās elektrības daudzumam.

Sis likums izriet no elektrolīzes būtības. Kā jau iepriekš paskaidrots, metāla un šķīduma saskares vietā notiek elektroķīmisks process — elektrolīta jonu vai molekulu iedarbība ar metāla elektroniem, tā ka vielas elektrolītiskā rašanās ir šī procesa rezultāts. Protams, vielas daudzums, kas izdalās pie elektroda, vienmēr ir proporcionāls caur ķēdi izplūdušajam elektronu skaitam, t. i., elektrības daudzumam.

* Maikls Faradejs (1791—1867) — viens no ievērojamākajiem angļu fiziķiem un ķīmiķiem. Viņa darbu lielākā daļa veltīta elektrībai. Viņš formulēja elektrolīzes likumus, atklāja elektromagnētiskās indukcijas parādību. Viņš pirmo reizi ieguva šķidrā veidā vairākas gāzes (hloru, amonjaku u. c.). M. Faradejs atklāja benzolu un izobutilēnu.



86. att. Iekārtas shēma, kuru lieto Faradeja likuma ilustrēšanai.

nosaka, cik daudz elektrolīzes produktu izdalījies. Izrādās, ka laika posmā, kamēr no sālsskābes šķīduma izdalās 1 g ūdeņraža, t. i., 1 mols atomu, no pārējiem šķīdumiem izdalās metālu daudzumi, kuru masas ir šādas.

Uz katoda izdalītā metāla masa (g)	Elektrolīts		
	AgNO ₃	CuCl ₂	SnCl ₄
Metāla atommasa	107,9	31,8	29,7
	107,87	63,54	118,69

Salīdzinot izdalīto metālu masas ar to atommasām, redzam, ka izdalās 1 mols sudraba atomu, $\frac{1}{2}$ mols vara atomu un $\frac{1}{4}$ mola alvas atomu. Citiem vārdiem, uz katoda izveidojušos vielu daudzumi atbilst to ekvivalentiem. Tādu pašu rezultātu iegūst, nosakot uz anoda izdalīto vielu daudzumus. Tā, piemēram, pirmajā, trešajā un ceturtajā elektrolīzes aparātā izdalās pa 35,5 g hlora katrā, bet otrajā aparātā — 8 g skābekļa. Nav grūti konstatēt, ka arī šeit vielas veidojušās daudzumos, kas atbilst to ekvivalentiem.

Aplūkojot otro elektrolīzes likumu no elektronu teorijas viedokļa, viegli saprast, kāpēc elektrolīzes procesā vielas izdalās to ķīmiskajiem ekvivalentiem atbilstošos daudzumos. Atgriezīsimies, piemēram, pie vara(II) hlorīda elektrolīzes. Varam izdaloties no šķīduma, katrs vara jons saņem no katoda divus elektronus, bet tajā pašā laikā divi hlorīdioni atdod elektronus anodam, pārvēršoties hlora atomos. Tātad izdalījušos vara atomu skaits vienmēr ir divreiz mazāks par izdalījušos hlora atomu skaitu, t. i., vara un hlora masas attiecas viena pret otru tāpat kā to ķīmiskie ekvivalenti.

Ar mērījumiem ir noskaidrots, ka elektrības daudzums, kas izraisa viena mola vielas ekvivalentu elektroķīmisko pārvēršanos, vienāds ar 96 485 (noapaļojot 96 500) kuloniem.

Otrais elektrolīzes likums dod tiešu metodi dažādu elementu ekvivalentu noteikšanai. Šis likums ir to aprēķinu pamatā, kas saistīti ar elektroķīmisko rūpniecību.

Elektrolīzes likumi piemērojami šķīdumu, kausējumu un cieto elektrolītu (raksturīga jonu vadītspēja) elektrolīzes procesiem.

2. Dažādu ķīmisko savienojumu elektrolīzes procesā vienādi elektrības daudzumi izraisa ekvivalentu vielu daudzumu elektroķīmisku pārvēršanos.

Piemēram, pieņemsim, ka elektriskā strāva secīgi plūst caur sālsskābes, sudraba nitrāta, vara(II) hlorīda un alvas(IV) hlorīda šķīdumiem (86. att.). Pēc zināma laika

103. Elektrolīze rūpniecībā. Vissvarīgākās elektrolīzes izmantošanas nozares ir metalurģija, ķīmiskā rūpniecība un galvanotehnika.

Metalurģijā, elektrolizējot izkausētus savienojumus un ūdens šķīdumus, iegūst metālus, kā arī realizē to elektrolītisko rafinēšanu — attīrīšanu no kaitīgiem piemaisījumiem un vērtīgo sastāvdaļu izdalīšanu.

Elektrolizējot kausējumus, iegūst metālus, kuru elektrodu potenciāli ir stipri negatīvi, kā arī dažus to sakausējumus.

Augstā temperatūrā elektrolīts un elektrolīzes produkti var reaģēt savā starpā, ar gaisu, kā arī ar elektrodu un elektrolīzera materiālu. Tā rezultātā principā vienkāršā elektrolīzes shēma (piemēram, $MgCl_2$ elektrolīze, iegūstot magniju) ievērojami sarežģās.

Par elektrolītiem parasti lieto nevis individuālus izkausētus savienojumus, bet gan to maisījumus. Maisījumu svarīgākā priekšrocība ir to relatīvā vieglkūstamība, kas ļauj realizēt elektrolīzi zemākā temperatūrā.

Tagad alumīniju, magniju, nātriju, litiju, beriliju un kalciju iegūst, elektrolizējot kausējumus. Kālija, bārija, rubīdija un cēzija iegūšanai kausējumu elektrolīzi praktiski nelieto, jo šiem metāliem ir liela ķīmiskā aktivitāte un tie labi šķīst šo metālu izkausētos sāļos. Pēdējos gados kausējumu elektrolīze iegūst aizvien lielāku nozīmi dažu grūti kūstošu metālu iegūšanā.

Metāla elektrolītisku izdalīšanu no šķīduma sauc par elektroekstrakciju. Rūdu vai tās koncentrātu (bagātinātu rūdu) (sk. 192. §) apstrādā ar noteiktiem reaģentiem, un tā rezultātā metāls pāriet šķīdumā. Pēc piemaisījumu atdalīšanas šķīdumu elektrolizē. Metāls izdalās uz katoda, un tā tīrības pakāpe vairumā gadījumu ir ļoti augsta. Šo metodi galvenokārt izmanto cinka, vara un kadmija iegūšanai.

Metālu elektrolītisko rafinēšanu lieto, lai no metāliem atdalītu piemaisījumus, kā arī lai to sastāvā ietilpstošos komponentus pārvērstu tādos produktos, kas būtu ērti izmantojami tālākai pārstrādei. No attīrīšanai paredzētā metāla atlej plāksnes, kuras ievieto elektrolīzeros kā anodus. Strāvai plūstot, notiek metāla anodšķīšana — metāls katjonu veidā pāriet šķīdumā. Pēc tam metāla katjoni uz katoda izlādējas, un veidojas kompakta tīra metāla nogulsnes. Anoda sastāvā esošie piemaisījumi vai nu nešķīst un izgulsnējas anoda duļķa veidā, vai arī pāriet elektrolītā, no kurienes tos periodiski vai nepārtraukti aizvāc.

Piemēra veidā aplūkosim vara elektrolītisko rafinēšanu. Šķīduma galvenā sastāvdaļa ir vara(II) sulfāts — visizplatītākais un vislētākais vara sāls. Taču vara(II) sulfāta šķīduma elektrovadītspēja ir zema. Lai to palielinātu, elektrolītam pievieno sērskābi. Vēl bez tam šķīdumam pievieno arī nelielus daudzumus piedevu, kuras veicina kompakta metāla nogulšņu veidošanos.

Metāliskos piemaisījumus, kas ietilpst neattīrīta vara (jēlvara) sastāvā, var iedalīt divās grupās.

1) Fe, Zn, Ni un Co. Šo metālu elektrodu potenciāli ir ievērojami negatīvāki nekā vara elektroda potenciāls. Tāpēc tie anodšķīšanas procesā kopā ar varu pāriet šķīdumā, taču uz katoda neizgulsnējas, bet uzkrājas elektrolīta šķīdumā. Tāpēc elektrolītu periodiski attīra no šiem piemaisījumiem.

2) Au, Ag, Pb un Sn. Cēlmetāli (Au un Ag) anodšķīšanas procesā nepiedalās, bet pakāpeniski izgulsnējas pie anoda, kopā ar citiem piemaisījumiem veidojot anoda duļķi, kuru periodiski aizvāc. Alva un svins šķīst kopā ar varu, bet elektrolītā veido mazšķīstošus savienojumus, kas izgulsnējas un tāpat ir aizvācami.

Elektrolītiski rafinē varu, niķeli, svinu, alvu, sudrabu un zeltu.

Pie galvanotehnikas pieskaitāma galvanostēģija un galvanoplastika. Galvanostēģija ir elektrolītiska viena metāla kārtiņas uznešana uz cita metāla izstrādājumiem, lai pasargātu šos izstrādājumus no korozijas, piešķirtu to virsmai lielāku cietību vai uzlabotu izskatu. No daudzajiem tehnikā lietotajiem galvanostēģijas procesiem nozīmīgākie ir hromēšana, cinkošana un niķelēšana.

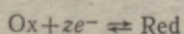
Galvaniskā pārklājuma uznešanas būtība ir šāda. Labi notīrītu un attaukotu detaļu, kuru paredzēts pārklāt ar aizsargkārtiņu, iegremdē šķīdumā, kas satur tā metāla sāli, ar kuru izstrādājums jāpārklāj, un ieslēdz to līdzstrāvas ķēdē par katodu. Laižot ķēdē strāvu, uz detaļas nosēžas aizsargājošā metāla slānis. Vislabākās aizsargājošās īpašības ir blīvām sikkristāliskām nogulsnēm. Tādām nogulsnēm vēl bez tam ir arī labākas mehāniskās īpašības.

Galvanoplastika ir process, kura rezultātā ar metālu elektronogulsnēšanas metodi iegūst precīzas metāliskas kopijas no reljefiem priekšmetiem. Ar galvanoplastikas metodi izgatavo matricas dažādu izstrādājumu (skaņu, plates, pogas u. c.) presēšanai, matricas ādas un papīra reljefiem rotājumiem, iespīestās radio tehniskās shēmas un tipogrāfijas klišejas. Galvanoplastiku atklāja krievu akadēmiķis B. Jakobi (1801—1874) XIX gadsimta trīsdesmitajos gados.

Pie galvanotehnikas pieskaitāmi arī citi metālu virsmas elektroķīmiskās apstrādes veidi — tērauda elektropulēšana, alumīnija un magnija oksidēšana. Ar oksidēšanu saprot metāla anodisku apstrādi, kuras gaitā noteiktā veidā mainās oksīda kārtiņas struktūra uz metāla virsmas. Tas palielina metāla korozijas izturību. Turklāt šīs apstrādes rezultātā metāls iegūst skaistu izskatu.

Ar elektrolīzes metodi ķīmiskajā rūpniecībā iegūst dažādus produktus — fluoru, hloru, nātrija hidroksīdu, augstas tīrības pakāpes ūdeņradi un daudzus oksidētājus, piemēram, ūdeņraža peroksīdu.

104. Elektroķīmiskā polarizācija. Virsspriegums. Ja elektroda potenciāls ir vienāds ar līdzsvara potenciālu, uz elektroda iestājas elektroķīmiskais līdzsvars:



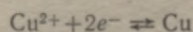
Elektroda potenciālam novirzoties uz pozitīvo vai negatīvo pusi, uz tā sākas oksidēšanās vai reducēšanās procesi. Elektroda potenciāla novirzi no tā līdzsvara vērtības sauc par elektroķīmisko polarizāciju vai vienkārši par polarizāciju.

Polarizāciju var panākt, ieslēdzot elektrodu līdzstrāvas ķēdē. Šajā nolūkā jāizveido elektrolītiska šūna, kas sastāv no elektrolīta un diviem elektrodiem — pētāmā elektroda un palīgelektroda. Ieslēdzot šūnu līdzstrāvas ķēdē, pētāmo elektrodu var padarīt par katodu vai (ieslēdzot šūnu pretējā virzienā) anodu. Tādu polarizācijas paņēmieni sauc par polarizāciju ārējā elektriskās enerģijas avota ietekmē.

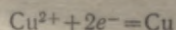
Aplūkosim vienkāršu polarizācijas piemēru. Pieņemsim, ka 0,1 m CuSO₄ šķīdumā, kas nesatur nekādus piemaisījumus (to skaitā izšķīdušu skābekli), iegremdēts vara elektrods. Kamēr ķēde nav noslēgta, elektroda potenciāla līdzsvara vērtība 25 °C temperatūrā ir šāda:

$$\varphi = 0,337 + 0,030 \lg 10^{-1} \cong 0,31 \text{ V}$$

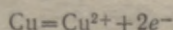
bet uz šķīduma un metāla robežvirsmas iestājas elektroķīmiskais līdzsvars



Pieslēdzot elektrodu strāvas avota negatīvajam polam, mēs to padarām par katodu. Elektronu pārpalikums, kas tādā gadījumā parādās uz elektroda, novirza elektroda potenciālu negatīvā potenciāla virzienā, vienlaikus izjaucot līdzsvaru. Elektroni pievelk vara katjonus no šķīduma — noris reducēšanās:



Ja elektrodu pieslēdz nevis strāvas avota negatīvajam polam, bet gan pozitīvajam polam, tas kļūst par anodu, un elektronu daļējas aizvadišanas dēļ elektroda potenciāls novirzās uz pozitīvā potenciāla pusi un līdzsvars uz elektroda tāpat tiek izjaukts. Taču tagad uz elektroda noris oksidēšanās process, jo šī procesa rezultātā atbrivojas elektroni:



Tādējādi elektroda polarizācija negatīvajā virzienā saistīta ar reducēšanās procesa norisi, bet polarizācija pozitīvajā virzienā — ar oksidēšanās procesa norisi. Reducēšanās procesu citādi sauc par katodprocesu, bet oksidēšanās procesu — par anodprocesu. Sakarā ar to polarizāciju negatīvajā virzienā sauc par

katodpolarizāciju, bet polarizāciju pozitīvajā virzienā — par anodpolarizāciju.

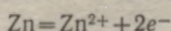
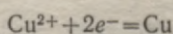
Pazīstams arī cits elektroda polarizācijas paņēmieni — elektroda kontakts ar elektroķīmisko sistēmu, kuras elektroda potenciālam ir pozitīvāka vai negatīvāka vērtība nekā aplūkojamā elektroda potenciālam.

Iepazīsimies ar vara-cinka galvaniskā elementa darbību. Nenoslēgtas ķēdes gadījumā kā uz vara, tā arī uz cinka elektroda iestājas elektroķīmiskie līdzsvāri. Taču šiem līdzsvāriem atbilstošie elektrodu potenciāli ir atšķirīgi. Ja šķīdumu koncentrācija 0,1 *m*, elektrodu potenciāli ir šādi:

$$\varphi_{\text{Cu/Cu}^{2+}} \cong 0,31 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}} \cong -0,763 + 0,030 \lg 10^{-1} \cong -0,79 \text{ V}$$

Ķēdi noslēdzot, abi elektrodi iedarbojas viens uz otru polarizējoši, — varam nonākot kontaktā ar cinku, vara elektroda potenciāls novirzās negatīvā potenciāla virzienā, bet, cinkam nonākot kontaktā ar varu, cinka elektroda potenciāls novirzās pozitīvā potenciāla virzienā. Citiem vārdiem, vara elektrodam raksturīga katodpolarizācija, bet cinka elektrodam — anodpolarizācija. Vienlaikus uz abiem elektrodiem tiek izjaukts elektroķīmiskais līdzsvārs un sākas elektroķīmiskie procesi — katodprocess uz vara elektroda un anodprocess uz cinka elektroda:



Elektroda polarizācija ir nepieciešams nosacījums elektroda procesa norisei. Turklāt no polarizācijas lieluma ir atkarīgs elektroda procesa ātrums — jo stiprāk polarizēts elektrods, jo lielāks ir uz tā norisošās pusreakcijas ātrums.

Reizē ar polarizācijas lielumu elektroda procesa ātrumu ietekmē arī daži citi faktori. Aplūkosim ūdeņraža jonu katodisku reducēšanu. Ja katods izgatavots no platīna, tad ūdeņraža izdalīšanai ar vajadzīgo ātrumu nepieciešams noteikts katodpolarizācijas lielums. Nomainot platīna elektrodu ar sudraba elektrodu (pārējos apstākļus nemainot), ūdeņraža ieguvei ar iepriekšējo ātrumu nepieciešama lielāka elektroda polarizācija. Ņemot svina katodu, nepieciešamās polarizācijas lielums vēl pieaug. Tātad dažādiem metāliem piemīt atšķirīga katalītiskā aktivitāte ūdeņraža jonu reducēšanas procesā. Polarizācijas lielumu, kas nepieciešams dotā elektroda procesa norisei ar noteikto ātrumu, sauc par dotā elektroda procesa virsspriegumu. Tādējādi ūdeņraža izdalīšanai nepieciešamais virsspriegums uz dažādiem metāliem ir atšķirīgs.

21. tabulā uzrādīti katodpolarizācijas lielumi, kādi nepieciešami uz elektroda 1 *n* šķīdumiem, lai ūdeņraža izdalīšanās ātrums būtu 0,1 ml minūtē no 1 cm² elektroda darba virsmas.

Odeņraža izdalīšanās virsspriegums
uz dažādiem metāliem

Elektroda metāls	Elektrolīts	Odeņraža izdalīšanās virsspriegums (V)	Elektroda metāls	Elektrolīts	Odeņraža izdalīšanās virsspriegums (V)
Dzelzs	HCl	0,5	Cinks	H ₂ SO ₄	1,0
Varš	H ₂ SO ₄	0,6	Dzivsudrabs	H ₂ SO ₄	1,0
Sudrabs	HCl	0,7	Svins	H ₂ SO ₄	1,3

Starp polarizācijas lielumu un elektroda procesa ātrumu pastāvošās sakarības noskaidrošana ir svarīgākā elektroķīmisko procesu pētīšanas metode. Mērījumu rezultātus parasti attēlo ar polarizācijas līknēm, kas rāda, kāda sakarība ir starp strāvas blīvumu uz elektroda un polarizācijas lielumu. Kāda elektroda procesa polarizācijas līknes veids atspoguļo šī procesa norises īpatnības. Ar polarizācijas līkņu metodi pēta oksidēšanās-reducēšanās reakciju mehānismus un kinētiku, galvanisko elementu darbību, metālu korozijas un pasivēšanas parādības, kā arī dažādus elektrolīzes gadījumus.

Lielu ieguldījumu elektroda procesu kinētikas un virssprieguma teorijas attīstībā devis padomju zinātnieks A. Frumkins*.

* Aleksandrs Frumkins (1895—1976) — ievērojamākais padomju elektroķīmiķis, akademiķis, Ļeņina prēmijas un PSRS Valsts prēmijas laureāts. Izstrādājis elektriskā lauka ietekmes uz molekulu adsorbciju kvantitatīvo teoriju, attīstījis mācību par robežas metāls-šķīdums uzbūvi, devis nozīmīgu ieguldījumu galvanisko elementu EDS teorijā.

105. **Vielas dispersais stāvoklis.** Dispersās sistēmas. Jebkuru kristālisku vielu, piemēram, cukuru vai nātrija hlorīdu var iegūt gan rupju, gan sīku kristālu veidā. Lai kāds arī būtu kristālu izmērs, tiem visiem ir vienāda, dotajai vielai raksturīga iekšējā struktūra — molekulu vai jonu kristālrežģis.

Šķīdinot ūdenī cukura un nātrija hlorīda kristālus, attiecīgi veidojas molekulāri un jonu šķīdumi. Tā vienas un tās pašas vielas sasmalcinātības pakāpe var būt ļoti dažāda — makroskopiskas redzamas daļiņas ($>0,2 \dots 0,1$ mm, acs izšķiršanas spēja), mikroskopā saskatāmas daļiņas (no $0,2 \dots 0,1$ mm līdz $400 \dots 300$ nm*, mikroskopa izšķiršanas spēja, objektu apgaismojot ar baltu gaismu) un molekulu (vai jonu) stāvoklis.

Pamazām izveidojās priekšstats, ka vielas organizācijas formai, kuras sasmalcinātības pakāpe atrodas robežās starp molekulām un mikroskopā saskatāmām daļiņām, piemīt specifisku jaunu īpašību komplekss.

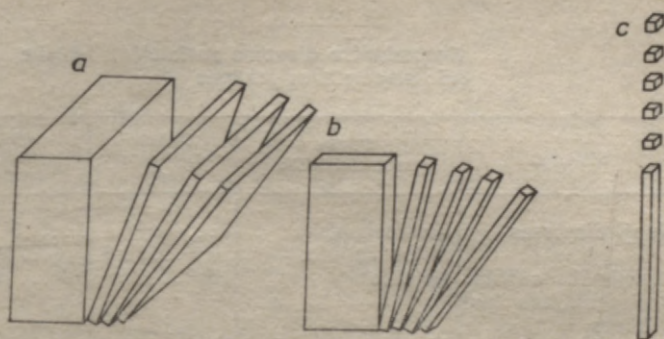
Iedomāsimies kādas vielas kubiņu, kuru sagriežam paralēli kādai no tā plaknēm, iegūtās plāksnītes griežam nūjiņās, bet nūjiņas — jaunus kubiņos (87. att.). Šādas vielas disperģēšanas (sasmalcināšanas) rezultātā iegūst plēvesveidā, šķiedrveidā vai korpuskulu veidā disperģētas (sasmalcinātas) sistēmas. Ja plēvišu biežums un šķiedriņu vai daļiņu (korpuskulu) caurmērs ir mazāks par optiskā mikroskopa izšķiršanas spēju, tad tās mikroskopā nav saskatāmas. Tādas optiskajā mikroskopā nesaskatāmas daļiņas sauc par koloīdām daļiņām, bet vielas sasmalcinātības (disperģēšanas) stāvokli, kad daļiņu izmērs no $400 \dots 300$ nm līdz 1 nm, — par vielas koloīdo stāvokli.

Dispersās (sasmalcinātās) sistēmas ir heterogēnas sistēmas. Tās sastāv no nepārtrauktās fāzes — dispersijas vides un tajā izkliedētām dažādu izmēru un formu daļiņām — dispersās fāzes.

Tā kā dispersā (pārtrauktā) fāze eksistē atsevišķu nelielu daļiņu veidā, tad dispersās sistēmas atšķirībā no heterogēnām sistēmām ar nepārtrauktām fāzēm sauc par mikroheterogēnām sistēmām.

* Šajā nodaļā mēs runāsim par mazo lielumu pasauli. Atgādināsim, ka SI sistēmā 1 m (metrs) = 10^2 cm (centimetri) = 10^3 mm (milimetri) = 10^6 μ m (mikrometri) = 10^9 nm (nanometri). Citas bieži lietotas vienības — μ (mikrons) un m μ (milimikrons), pie tam 1 cm = 10 mm = 10^4 μ = 10^7 m μ .

Tādējādi 1 nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm = 1 m μ ; 1 μ m = 10^{-6} m = 10^{-4} cm = 1 μ .



87. att. Vielas viendimensionālas, divdimensionālas un trīsdimensionālas disperģešanas rezultātā veidojas plēvesveida (a), šķiedrveida (b) un korpuskulāras (c) dispersās sistēmas.

mām, bet koloīdi dispersās sistēmas sauc arī par ultramikroheterogēnām sistēmām, lai tādējādi pasvītrotu, ka fāzu robežvirsmā šajās sistēmās nav konstatējama ar parasto mikroskopu. Koloīdais stāvoklis ir vielas maksimāli augstas dispersijas stāvoklis.

Ja viela apkārtējā vidē atrodas atsevišķu molekulu vai jonu veidā, tādus šķīdumus sauc par īstajiem šķīdumiem, t. i., homogēniem vienfāzes šķīdumiem.

Dispersu sistēmu pastāvēšanas obligāts nosacījums ir tāds, ka disperģētā viela un dispersijas vidē savstarpēji nešķīst viena otrā. Piemēram, nevar iegūt cukura vai nātrija hlorīda koloīdus šķīdumus ūdenī, bet tos var iegūt petrolejā vai benzolā, t. i., šķīdinātājos, kuros šīs vielas praktiski nešķīst.

Dispersās sistēmas klasificē pēc dispersitātes, dispersās fāzes un dispersijas vides agregātstāvokļa, pēc to savstarpējās iedarbības intensitātes, kā arī pēc tā, vai dispersajās sistēmās veidojas vai neveidojas struktūras.

Vielas dispersitātes (sasmalcinātības) kvantitatīvais raksturlielums ir dispersitātes pakāpe (sasmalcinātības pakāpe) D — lielums, kas apgriezti proporcionāls disperģēto daļiņu caurmēram a :

$$D = \frac{1}{a}$$

Šajā gadījumā a apzīmē sfēriskas vai šķiedrveida daļiņas diametru, kubiskas daļiņas šķautnes garumu vai plēvītes biežumu.

Dispersitātes pakāpe ir skaitliski vienāda ar daļiņu skaitu, kuras var blīvi sakārtot rindā (vai plēvīšu paketē), kuras garums (resp., biežums) 1 centimetrs. 22. tabulā uzrādītas nosacīti pieņemtās daļiņu izmēru robežas sistēmām ar dažādu vielas sasmalcinātību.

**Korpuskulāro disperso sistēmu klasifikācija
pēc dispersitātes pakāpes**

Sistēmas	Vielas sasmalcinātība	Daļiņu caurmērs (cm)	Dispersitātes pakāpe D (cm^{-1})	Atomu skaits daļiņā
Rupji dispersas	Makroskopiska	$1 \dots 10^{-2}$	$1 \dots 10^2$	$> 10^{18}$
Maksimāli augstas dispersitātes pa- kāpes	Mikroskopiska	$10^{-2} \dots 10^{-5}$	$10^2 \dots 10^5$	$> 10^9$
Molekulāras un jo- nu	Koloīda	$10^{-5} \dots 10^{-7}$	$10^5 \dots 10^7$	$10^9 \dots 10^{13}$
	Molekulu un jonu veidā	$10^{-7} \dots 10^{-8}$	$> 10^7$	$< 10^3$

Ja visu dispersās fāzes daļiņu izmēri ir vienādi, tādas sistēmas sauc par monodispersām sistēmām (88. att. *a* un *b*). Nevienādu izmēru dispersās fāzes daļiņas veido polidispersas sistēmas (88. att. *c*).

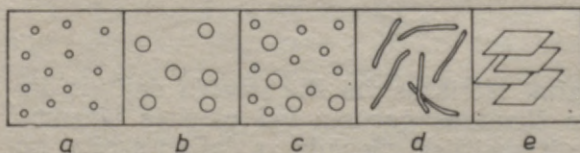
Dispersitātei palielinoties, daļiņu virsējā slānī uz fāzu robežvirsmas atrodas aizvien lielāks atomu skaits, ja to salīdzina ar atomu skaitu visā dispersās fāzes daļiņu tilpumā. Virsmas un tilpuma attiecību raksturo īpatnējā virsma $S_{ip} = \frac{S}{V}$, kas sfēriskas formas daļiņām ir šāda:

$$S_{ip} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$$

bet kubiskas formas daļiņām —

$$S_{ip} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

kur r — lodes rādiuss; d — lodes diametrs; l — kuba šķautnes garums.



88. att. Brīvi dispersas sistēmas:

a, b, c — korpuskulāri dispersas sistēmas; *d* — šķiedrveida dispersa sistēma; *e* — plēvesveida dispersa sistēma; *a, b* — monodispersas sistēmas; *c* — polidispersa sistēma.

Tā, piemēram, īpatnējā virsma vielai, kas sasmalcināta kubiņos, kuru šķautnes garums viens mikrons, ir $6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. No 1 cm^3 vielas izveidojas 10^{12} kubiņu ar 1 mikronu garu šķautni, kuru summārā virsma ($S = S_{ip} V$) ir vienāda ar $6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ (6 m^2). Turpinot 1 cm^3 vielas sasmalcināšanu līdz koloīdai dispersitātei, piemēram, kad šķautnes garums $l = 10^{-6} \text{ cm}$ (10 nm), daļiņu skaits sasniedz 10^{18} , to summārā virsma ir $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$ (600 m^2), bet īpatnējā virsma — $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

No teiktā izriet, ka, vielas dispersitātei palielinoties, aizvien nozīmīgākas kļūst tās īpašības, kuras nosaka virsmas parādības, t. i., uz fāzu robežvirsmas norisošo procesu kopums. Tādējādi disperso sistēmu savdabību nosaka dispersās fāzes lielā īpatnējā virsma, kā arī dispersās fāzes un dispersijas vides savstarpējā fizikāli ķīmiskā iedarbība uz fāzu robežvirsmas.

Disperso sistēmu lielo daudzveidību nosaka tas, ka šīs sistēmas veidojošās fāzes var atrasties jebkurā no trim agregātstāvokļiem. Shematiski pierakstot disperso sistēmu agregātstāvokļus, pirmo raksta dispersijas vides agregātstāvokli, apzīmējot to ar burtiem, G — gāze, S — šķidrums, C — cietā viela, pēc tam liek domu zīmi un tālāk raksta dispersās fāzes agregātstāvokli.

Dispersās sistēmas, kurās dispersijas vidē ir gāze, sauc par aerosoliem. Migla ir aerosols, kurā dispersā fāze ir šķidra (G_1-S_2), bet putekļi un dūmi — aerosoli ar cietu disperso fāzi (G_1-C_2). Putekļi veidojas, disperģējot vielu, bet dūmi — kondensējoties gaistošām vielām.

Putas ir gāzes dispersija šķidrumā (S_1-G_2), pie tam šķidrums putās veido tikai plānas plēvītes, kas atdala atsevišķus gāzes pūslīšus citu no cita. Par emulsijām sauc dispersās sistēmas, kur viens šķidrums izkļiedēts otrā šķidrumā, kurā pirmais šķidrums nešķīst (S_1-S_2). Zemas dispersitātes cietu daļiņu sistēmas šķidrumos (S_1-C_2) sauc par suspensijām, bet maksimāli augstas dispersitātes sistēmas — par koloīdiem šķīdumiem jeb soliem* (bieži lieto terminu «liosols», lai tā pasvītrotu, ka dispersijas vidē ir šķidrums, jo grieķu valodā vārds *lios* nozīmē šķidrums). Ja dispersijas vidē ir ūdens, tad tādus solus sauc par hidrosoliem, bet solus, kuros dispersijas vidē ir šķidra organiskā viela, — par organosoliem.

Cietā dispersijas vidē var būt disperģētas gāzes, šķidrumi vai cietas vielas. Pie C_1-G_2 sistēmām (cietās putas) pieskaitāmi putuplasti, putu betons, pumeks, sārņi un metāli ar gāzu ieslēgumiem. Par savdabīgām cietām putām uzlūkojami arī maizes izstrādājumi. Cietās putās gāze atrodas atsevišķu noslēgtu šūniņu veidā, kuras atdala dispersijas vide. C_1-S_2 sistēmas piemērs ir dabiskās pērles, kas sastāv no kalcija karbonāta, kurā koloīdā stāvoklī disperģēts ūdens.

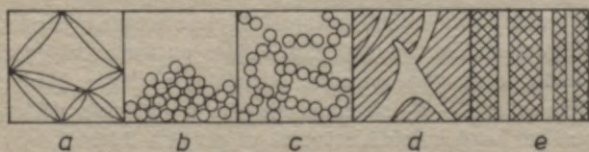
* Termins *sols* radies no latīņu valodas vārda *solutio* — šķidrums; tas ieviesies toreiz, kad vēl nebija noskaidrotas īsto šķīdumu un koloīdo šķīdumu kā heterogēnu sistēmu būtiskās atšķirības.

Liela praktiska nozīme ir C_1 — C_2 tipa dispersajām sistēmām. Pie tām pieskaitāmi nozīmīgākie celtniecības materiāli, piemēram, betons, kā arī metālkeramikas kompozīcijas (metālkeramiskie materiāli, 626. lpp.) un sitāli (488. lpp.).

Pie C_1 — C_2 tipa dispersajām sistēmām vēl pieskaitāmi daži sakausējumi, krāsainie stikli, emaljas, vairāki minerāli, to skaitā daži dārgakmeņi un pusdārgakmeņi, daudzi vulkānu izvirdumos veidojušies ieži, kuros, magmai atdziesot, izdalījušies kristāli.

Krāsainie stikli veidojas, ja silikātu stiklā disperģē metālus vai to oksīdus, kuri stiklam piešķir krāsu. Tā, piemēram, rubīnstikla sastāvā ir 0,01...0,1% zelta, kura daļiņu caurmērs svārstās intervālā 4...30 μm . Spilgti sarkanu rubīnstiklu un citu krāsainu stiklu ieguves apstākļus pētīja jau M. Lomonosovs. Emaljas ir silikātu stikli ar pigmentu (SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2) ieslēgumiem, kas emaljām piešķir necaurspīdīgumu un krāsu. Dārgakmeņi un pusdārgakmeņi bieži vien ir alumīnija oksīds vai kvarcs, kurā disperģēti metālu oksīdi (piemēram, rubīns — Al_2O_3 , kurā disperģēts Cr_2O_3).

Dispersās sistēmas var būt brīvi dispersas (88. att.) un saistīti dispersas (89. att. *a*, *b*, *c*) atkarībā no tā, vai starp dispersās fāzes daļiņām pastāv savstarpējā iedarbība vai nepastāv. Pie brīvi dispersām sistēmām pieder aerosoli, liosoli, atšķaidītas suspensijas un emulsijas. Tās ir tekošas un šajās sistēmās dispersās fāzes daļiņām nav savstarpēju kontaktu. Daļiņas piedalās haotiskajā siltumkustībā un brīvi pārvietojas smaguma spēka ietekmē. Saistīti dispersās sistēmas ir cieti ķermeņi — tās rodas, dispersās fāzes daļiņām nonākot kontaktā, tā rezultātā veidojas karkasveida vai tīklveida struktūras. Tāda struktūra ierobežo dispersās sistēmas plūstamību un piešķir tai spēju saglabāt savu formu. Tam līdzīgas strukturētas koloīdās sistēmas sauc par gēliem. Sola pārvēršanos gelā, kura notiek sola stabilitātes samazināšanās rezultātā, sauc par gēla veidošanos (jeb želatīnēšanos). Dispersās fāzes daļiņu stipri izstieptā vai plēvīšu-lapiņu forma palielina kontaktu varbūtību starp tām un veicina gēla veidošanos jau tad, ja dispersās fāzes koncentrācija ir maza. Pulveri, koncentrētas emulsijas un suspensijas (pastas), kā arī putas ir saistītu disperso sistēmu piemēri. Augsne, kas veidojusies augsnes minerālu un humusvielu (organisko vielu) disperso daļiņu kontaktu un sablīvēšanās rezultātā, arī uzskatāma par saistītu dispersu sistēmu.



89. att. Saistīti dispersas (*a*, *b*, *c*) un kapilāri dispersas (*d*, *e*) sistēmas:

a — gēls; *b* — koagulāts ar blīvu struktūru; *c* — koagulāts ar iridenu arkveida struktūru.

Vielas blīvajā masā var būt poras un kapilāri, kas veido kapilāri dispersās sistēmas (89. att. *d, e*). Pie šādām sistēmām, piemēram, pieskaitāma koksne, dažādas membrānas un diafragmas, āda, papīrs, kartons un audumi.

106. Vielas stāvoklis uz fāzu robežvirsmas. Visus šķidrumus un cietas vielas norobežo virsma, uz kuras šīs vielas saskaras ar citāda sastāva un struktūras fāzēm, piemēram, ar tvaikiem, citu šķidrumu vai cietu vielu. Vielas īpašības uz šīs starpfāzu virsmas, kuras biezums nepārsniedz dažus atomu vai molekulu diametrus, atšķiras no vielas īpašībām fāzes tilpumā. Tīras vielas tilpumā neatkarīgi no tā, vai viela ir cieta, šķidra vai atrodas gāzveida stāvoklī, ikviena vielas molekula atrodas sev līdzīgu molekulu ielenkumā. Robežslānī uz molekulām iedarbojas vai nu dažāds skaits tās pašas vielas molekulu (piemēram, uz šķidrās vai cietas vielas robežas ar šīs vielas tvaikiem), vai arī ķīmisko īpašību ziņā atšķirīgas molekulas (piemēram, divu savstarpēji mazšķīstošu šķidrumu robežvirsmā). Jo vairāk atšķiras starpmolekulāro spēku spriegumi, kas darbojas katrā fāzē, jo lielāka ir starpfāzu virsmas potenciālā enerģija, kuru sauc arī par virsmas enerģiju.

Darbu, kurš jāpatērē jaunas fāzu robežvirsmas vienības izotermiskai un apgriezeniskai izveidošanai un kurš vienāds ar izobārā potenciāla izmaiņu attiecīgajā procesā (sk. 67. §), sauc par īpatnējo virsmas brīvo enerģiju σ . Divu kondensētu fāzu robežas gadījumā runā par robežspraugumu, bet šķidruma un tvaika robežas gadījumā — par virsmas spraugumu.

Virsmas sprauguma un robežsprauguma vienība sakrīt ar darba vienību (atcerēsimies, ka $1 \text{ erg} = 1 \text{ dyn} \cdot \text{cm} = 10^{-7} \text{ J}$; $1 \text{ m}^2 = 10^4 \text{ cm}^2$):

$$1 = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 10^{-3} \text{ J/m}^2 = 1 \text{ dyn/cm}$$

σ skaitlisko vērtību nosaka saskarē esošo fāzu daba, temperatūra un izšķīdināto vielu piedevas.

Vairumam tīru šķidrumu uz robežvirsmas ar gaisu, kas piesātināts ar vielas tvaikiem (mazpolāra vide), virsmas spraugums ir intervālā $1 \dots 5 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$, bet stipri polāriem šķidrumiem, piemēram, ūdenim 20°C temperatūrā $\sigma = 7,275 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$. Temperatūrai paaugstinoties, σ vērtība samazinās (starpmolekulārā iedarbība pavājinās) un kritiskajā temperatūrā, kad robeža starp šķidrumu un tvaiku izzūd, $\sigma = 0$.

Izkausētiem sāļiem $400 \dots 1000^\circ \text{C}$ temperatūrā $\sigma \approx 0,15 \text{ J/cm}^2$. Dzīvsudrabam istabas temperatūrā $\sigma \approx 0,48 \text{ J/m}^2$. Citiem metāliem izkausētā stāvoklī $\sigma \geq 1 \text{ J/m}^2$.

Visi patvaļīgie procesi noris Gibbsa enerģijas (sk. 67. §) samazināšanās virzienā. Līdzīgā veidā uz fāzu robežvirsmas patvaļīgi noris procesi, kuru rezultātā samazinās virsmas brīvā enerģija, kas vienāda ar tās īpatnējās vērtības σ un virsmas lieluma S reizinājumu. Visās sistēmās reizinājums σS tiecas uz minimālo

vērtību, kāda šai sistēmai iespējama, saglabājoties nemainīgam sistēmas tilpumam. Dispersās sistēmas tādēļ principā ir termodinamiskā ziņā nestabilas.

Ja σ vērtība konstanta, tad procesi patvaļīgi noris virzienā, kurā samazinās summārā virsma S , bet tas saistīts ar dispersitātes samazināšanos, t. i., ar daļiņu palielināšanos. Tāpēc saplūst sīkie pilieniņi miglā, lietus mākoņos un emulsijās, kā arī novēro sīkdisperso daļiņu agregāciju rupjākos veidojumos. Tas viss izraisa disperso sistēmu noārdīšanos — migla un lietus mākoņi nolist uz zemes lietus veidā, emulsijas noslāņojas, koloīdie šķīdumi k o a g u l ē, t. i., dispersā fāze nogulsnējas (k o a g u l ā t s, sk. 89. att. *b, c*) un dispersijas vide nodalās; ja dispersās fāzes daļiņām ir izstiepta forma, koloīdie šķīdumi pārvēršas gelā (89. att. *a*).

Sasmalcinātu sistēmu spēju saglabāt tām piemītošo dispersitātes pakāpi sauc par a g r e g a t ī v o s t a b i l i t ā t i. Vietas koloīdā stāvokļa agregatīvā nestabilitāte atšķir šo stāvokli no agregatīvi stabilām rupji dispersajām un molekulārajām sistēmām. Vietas koloīdā stāvokļa agregatīvo nestabilitāti nosaka koloīdo sistēmu mainīgums kā laikā, tā arī dažādu vielu piedevu ietekmē.*

Ja kādā sistēmā virsmas lielums nevar mainīties, tad patvaļīga reizinājuma σS samazināšanās iespējama, tikai samazinot σ uz fāzu robežvirsmas. Tas ir adsorbcijas procesu (sk. 109. §) cēlonis, kuru gaitā mainās vielu koncentrācija un sastāvs uz fāzu robežvirsmas. Patvaļīgi norisošo procesu vispārējā orientācija, kas vērsta uz virsmas brīvās enerģijas samazināšanu, nosaka ne tikai sīkdisperso sistēmu stabilitāti, bet rada arī iespējas dispersā stāvokļa stabilizācijai, mainot starpfāzu virsmas (sk. 113. §).

Vielas sīkdispersais stāvoklis ir kvalitatīvi jauna vielas eksistences forma. Tāpēc dabaszinātņu nozare, kas pēta virsmas parādību un heterogēno sīkdisperso sistēmu objektīvās fizikālās un ķīmiskās likumsakarības, ir izveidojusies par pašstāvīgu zinātņi — k o l o ī d ķ ī m i j u.

107. Koloīdi un koloīdie šķīdumi. Koloīdo izmēru daļiņām var būt dažāda iekšējā struktūra, kas būtiski ietekmē gan koloīdo šķīdumu iegūšanas paņēmienus, gan to īpašības. Pastāv šādi trīs koloīda izmēra primāro daļiņu iekšējās struktūras tipi.

I tips — *suspensioīdi* (vai *neapgriezeniskie koloīdi, liofobie koloīdi*). Tā sauc metālu, metālu oksīdu, hidroksīdu, sulfīdu un citu sāļu koloīdos šķīdumus. Šo vielu koloīdo šķīdumu dispersās fāzes primārās daļiņas pēc savas iekšējās struktūras neatšķiras no attiecīgās vielas kompakto gabalu struktūras, un tiem ir molekulu vai jonu kristālrežģis. Suspensioīdi ir tipiskas heterogēnas sīkdispersas sistēmas, kuru īpašības nosaka ļoti stipri attīstīta

* Lielu ieguldījumu mācībā par agregatīvo nestabilitāti kā vielas koloīdā stāvokļa kvalitatīvu īpatnību, kā arī dispersitātes stabilizatoru teorijas attīstībā ir devis Nikolajs Peskovs (1880—1940) — D. Mendeļejeva vārdā nosauktā Maskavas ķīmijas tehnoloģijas institūta profesors.

starpfāzu robežvirsmā. No suspensijām šīs sistēmas atšķiras ar lielāku dispersitāti. Par suspensoidiem tās nosauktas tāpēc, ka līdzīgi suspensijām tās nevar ilgstoši eksistēt bez dispersitātes stabilizatora. Par neapgrīzeniskām šīs sistēmas sauc tāpēc, ka nogulsnes, kas paliek pēc šādu koloīdu šķīdumu ietvaicēšanas, nonākot kontaktā ar dispersijas vidi, no jauna solu neveido. Par liofobiem (no grieķu valodas vārdiem *lyo* — izšķīdinu, *phobos* — bailes) koloīdiem tie nosaukti, uzskatot, ka šī tipa koloīdo šķīdumu sevišķās īpašības nosaka dispersās fāzes un dispersijas vides ļoti vājā savstarpējā iedarbība. Liofobo solu koncentrācija ir neliela un parasti nepārsniedz 0,1%. Tādu solu viskozitāte maz atšķiras no dispersijas vides viskozitātes.

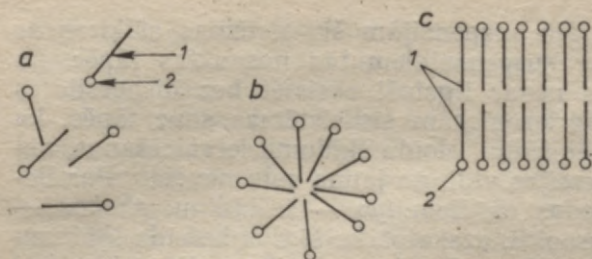
Tā kā liofobie soli un vispār jebkura dispersa sistēma ieņem starpstāvokli starp molekulām un lieliem ķermeņiem, tad tos var iegūt divējādi — ar disperģēšanas metodēm, t. i., sasmalcinot lielus ķermeņus, un ar kondensācijas metodēm — kondensējot molekulāros vai jonu šķīdumus. Sasmalcināšanas rezultātā, lietojot drupināšanu, malšanu vai beršanu, iegūst relatīvi rupji dispersus pulverus (>60 μm). Lielāku sasmalcinātību var sasniegt ar speciāliem aparātiem, kurus sauc par koloīdām dzirnavām, vai arī izmantojot ultraskaņu.

Kondensācijas metodes pamatā ir nešķīstošu savienojumu iegūšana apmaiņas, hidrolīzes, reducēšanās un oksidēšanās reakcijās. Ja šīs reakcijas noris stipri atšķaidītos šķīdumos kāda reakcijas komponenta nelielā pārkumā, iegūst nevis nogulsnes, bet koloīdus šķīdumus. Pie kondensācijas metodēm pieskaitāma arī liosolu iegūšana, mainot šķīdinātāju. Piemēram, kolofonija koloīdo šķīdumu var iegūt, ielejot kolofonija spirta šķīdumu ūdenī, kurā kolofonijs nešķīst.

Kā jau iepriekš noskaidrots (106. §), jo augstāka dispersitāte, jo lielāka virsmas brīvā enerģija un tāpēc jo lielāka tieksme patvaļīgi samazināt dispersitāti. Tāpēc stabili, t. i., ilgstoši uzglabājamu suspensiju, emulsiju un koloīdo šķīdumu pagatavošanai nepietiek tikai ar nepieciešamās dispersitātes sasniegšanu, bet jārada arī apstākļi tās stabilizācijai. Sakarā ar to stabilās dispersās sistēmas sastāv vismaz no trim komponentiem — dispersijas vides, dispersās fāzes un trešā komponenta — dispersās sistēmas stabilizatora.

Stabilizatori var būt kā jonu, tā molekulāras (bieži lielmolekulāras) dabas vielas. Liofobo koloīdu solu stabilizācija ar joniem saistīta ar niecīgu elektrolīta daudzumu klātieni, kurš veido jonu robežslāņus starp disperso fāzi un dispersijas vidi (sk. 112. un 113. §).

Lielmolekulāros savienojumus (olbaltumvielas, polipeptīdus, polivinilspirtu un citas vielas), ko pievieno disperso sistēmu stabilizācijai, sauc par aizsargkoloīdiem. Adsorbējoties uz fāzu robežvirsmas, tie virsmas slānī rada tīklveida vai gelveida struktūras, kas veido struktūrmehānisko barjeru, tā aizkavējot



90. att. Micelāru koloīdu šķīdumi:

a — molekulārs šķīdums; b — koloīds šķīdums ar sfēriskām micellām; c — koloīds šķīdums ar plāksņveida micellām.

Difila molekula: 1 — ogļūdeņraža radikālis; 2 — polārā grupa (—COOH, —OH, —NH₂ grupas).

dispersās fāzes daļiņu apvienošanās. Struktūrmehāniskajai stabilizācijai ir izšķiroša nozīme suspensiju, pastu, putu un koncentrētu emulsiju stabilizēšanā.

II tips — asociatīvie jeb micelārie koloīdi, kurus sauc arī par puscoloīdiem. Šī tipa koloīdi dispersās daļiņas rodas tad, ja šķīdumā ir pietiekami liela mazmolekulāro vielu difilo* molekulu koncentrācija, lai tās varētu asociēties sfēriskos vai plāksņveida molekulu agregātos — micellās (90. att.):

Molekulārs šķīdums, īstais šķīdums \rightleftharpoons Micelārs šķīdums, koloīds šķīdums (sols)

Micellas ir regulāri izvietotu molekulu sakopojumi, kurus galvenokārt saista dispersijas spēki.

Micellu veidošanās raksturīga mazgāšanas līdzekļu (piemēram, ziepju — augstāko taukskābju sārmu metālu sāļu) ūdens šķīdumiem un dažām organiskām krāsvielām ar lielām molekulām. Citos šķīdinātajos, piemēram, etilspirtā šīs vielas šķīst, veidojot molekulārus šķīdumus.

III tips — molekulārie koloīdi, kurus sauc arī par apgriezeniskiem jeb liofiliem koloīdiem (no grieķu valodas vārdiem *lyo* — izšķīdinu, *phileo* — mīlu). Pie tiem pieskaitāmas dabā atrodamas un sintētiskas lielmolekulāras vielas, kuru molekulmasa svārstās robežās no desmitiem tūkstošu līdz dažiem miljoniem.** Šo vielu molekulām ir koloīdo daļiņu izmēri, tāpēc tādas molekulas sauc par makromolekulām.

Atšķaidīti lielmolekulāru savienojumu šķīdumi ir īstie, homogēnie šķīdumi, kuri bezgalīga atšķaidījuma gadījumā pakļaujas

* Par difilām molekulām sauc tādas molekulas, kas sastāv no ogļūdeņraža radikāļa, kam piemīt tieksme pēc nepolāriem šķīdinātajiem, un hidrofīlas (polāras) grupas, kas uzrāda tieksmi pēc ūdens.

** Par dabā atrodamiem un sintētiskiem lielmolekulāriem savienojumiem un polimēriem sk. 177. §.

vispārīgiem atšķaidītu šķīdumu likumiem. Lielmolekulāro savienojumu šķīdumus var pagatavot arī ar lielu masas koncentrāciju — desmit un vairāk procentu. Taču lielās molekulmasas dēļ šādu šķīdumu molārā koncentrācija ir maza. Tā 10% vielas šķīdums, kuras molekulmasa 100 000, ir aptuveni tikai 0,0011 molārs.

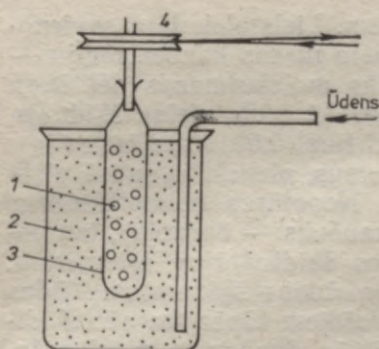
Lai iegūtu molekulāro koloīdu šķīdumus, pietiek, ja sausā viela ir kontaktā ar atbilstošu šķīdinātāju. Nepolāras lielmolekulāras vielas šķīst ogļūdeņražos (piemēram, kaučuks — benzolā), bet polāras lielmolekulāras vielas — polāros šķīdinātājos (piemēram, dažas olbaltumvielas — ūdenī un sāļu ūdens šķīdumos). Tādas vielas nosauca par apgriezeniskiem koloīdiem tāpēc, ka pēc šķīdinātāja iztvaicēšanas un jauna šķīdinātāja daudzuma pievienošanas saussais atlikums no jauna pāriet šķīdumā. Nosaukums liofilie koloīdi radās no kļūdainā priekšstata, ka šo koloīdu atšķirību no liofobajiem koloīdiem nosaka spēcīgā mijiedarbība ar vidi.

Makromolekulāro koloīdu šķīšana sākas ar uzbriešanu, kas šī tipa vielām ir raksturīga kvalitatīva īpatnība. Uzbriešanas procesā šķīdinātāja molekulas iespiežas cietajā polimērā, atvērto polimēra makromolekulas citu no citas. Šīs makromolekulas sava lielā izmēra dēļ lēni difundē šķīdumā; ārēji tas izpaužas kā polimēra tilpuma palielināšanās. Uzbriešana var būt neierobežota, kad tās galarezultāts ir polimēra pilnīga pāriešana šķīdumā, un tā var būt ierobežota, ja polimēra uzbriešana neturpinās līdz tā izšķīšanai. Ierobežoti parasti uzbriest tie polimēri, kuriem raksturīga īpaša trīsdimensiju struktūra un kuri atšķiras ar to, ka visi vielas atomi savienoti ar vērtību saitēm. Polimēru ķīmiskā modificēšana, «sašujot» to makromolekulas, lai samazinātu polimēra uzbriešanu, ir ļoti svarīga stadija daudzu materiālu ražošanas tehnoloģiskajā procesā (jēlādu miecēšana, kaučuka vulkanizācija, to pārstrādājot par gumiju).

Lielmolekulāro savienojumu šķīdumiem ir ievērojama viskozitāte, kas strauji pieaug, palielinoties šķīduma koncentrācijai. Makromolekulāru šķīdumu koncentrācijas palielināšana, polimēra šķīdību samazinošu vielu pievienošana un bieži arī temperatūras pazemināšana izraisa sarecēšanu, t. i., stipri viskoza, bet tekoša šķīduma pārvēršanos cietai vielai līdzīgā receklī, kas saglabā savu formu. Polimēru šķīdumi, kuru makromolekulas stipri izstieptas, sarec jau tad, ja šķīduma koncentrācija samērā neliela. Zelatīna un agara recekļi un geli veidojas jau 0,2 ... 1,0% šķīdumos. Izžāvēti recekļi var no jauna uzbriest (būtiska atšķirība no geliem).

Recēšanai ir ļoti liela nozīme šķīdrievu iegūšanā no polimēru šķīdumiem. Lielmolekulāro savienojumu šķīdumu īpašības, koncentrācijai pieaugot, aizvien vairāk atšķiras no mazmolekulāro savienojumu šķīdumu īpašībām. Tas ir atsevišķo makromolekulu mijiedarbības rezultāts, kas izraisa virsmolekulāru struktūru veidošanos, kuras ļoti stipri ietekmē no polimēriem (šķīdrām, plastmasām) izgatavoto izstrādājumu kvalitāti.

Lielmolekulāros savienojumus, tāpat kā visas citas vielas, atbilstošos apstākļos var iegūt sīkdispersā — koloīdā stāvoklī. Tādas polimēru dispersijas



91. att. Dialīzes shēma:

1 — iekšējais dializējamais šķidrums;
2 — ārējais šķidrums; 3 — dializējošā membrāna (caur tās porām iziet tikai mazmolekulāras vielas); 4 — skriemelis, kas piešķir rotācijas kustību membrānai ar iekšējo šķidrumu.

loīdu šķīdumu attīrīšanai. Vielas, kas dialīzes procesā caur membrānām neiziet, T. Grēms nosauca par koloīdiem, bet vielas, kas spēja dializēties, par kristaloīdiem, jo, ietvaicējot to šķīdumus, veidojās kristāliskas nogulsnes.

Vielu iedalījums kristaloīdos un koloīdos izrādījās maldīgs. Pēterburgas Kalnu institūta docents P. Veimarns 1906. gadā ieguva daudzus «kristaloīdus» koloīdā stāvoklī, tā pierādot, ka jebkuru vielu atbilstošos apstākļos var iegūt koloīdā stāvoklī.

XX gadsimta 30.—40. gados tika noskaidrotā apgriezenisko (liofilo) koloīdu primāro daļiņu ķīmiskā daba; izrādījās, ka tās ir makromolekulas. Sakarā ar to no koloīdķīmijas atdalījās jauna ķīmijas disciplīna — lielmolekulāro savienojumu fizikālā ķīmija. Taču vēsturisku iemeslu dēļ, liofilo un liofobo koloīdu molekulāri kinētisko īpašību kopības dēļ, biežās heterogēno struktūru veidošanās dēļ molekulārajos koloīdos, kā arī daudzo kompozīciju eksistences dēļ, kuras veidojas no lielmolekulāriem savienojumiem un sīkdispersām sistēmām (piemēram, gumija, daudzi laku un krāsu materiāli, stiklplastī, putuplastī un poroplastī), koloīdu ķīmijas priekšmetu traktē daudz plašāk, nekā norādīts 106. §, saprotot ar to vielas heterogēnā dispersā stāvoklī, lielmolekulāro savienojumu un fāzu robežvirsmu fizikālo ķīmiju.

108. Dispersitātes analīze. Disperso sistēmu optiskās un molekulāri kinētiskās īpašības. Dispersitātes analīzes būtība ir dispersās fāzes īpatnējās virsmas un daļiņu izmēru noteikšana, bet poli-dispersās sistēmās tam vēl pievienojas dispergētās vielas sadalījuma noteikšana pa frakcijām pēc daļiņu izmēra.

Dispersitātes analīzes vienkāršākā metode ir sietanalīze, kurā pētāmo paraugu izsijā caur sietiem ar noteiktiem sieta acu izmē-

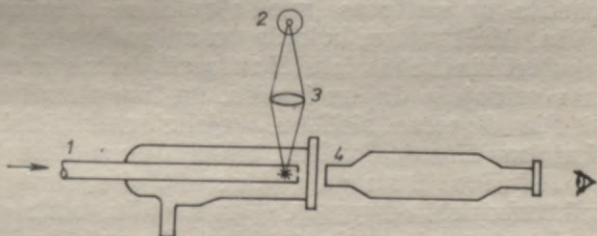
šķīdumos (visbiežāk ūdenī), kuros tie nešķīst, sauc par lateksiem. Lateksu dispersās fāzes daļiņām ir gandrīz sfēriska forma, un to caurmērs svārstās intervālā 10...100 nm.

Termins «koloīds», kas nozīmē «līdzīgs limei» (no grieķu valodas vārdiem *kolla* — lime, *eidōs* — veids), radās 1861. gadā, kad angļu ķīmiķis Tomass Grēms vielu sadalīšanai izmantoja dialīzi (91. att.). Dialīzes metodes pamatā ir šķīduma komponentu atšķirīgā spēja difundēt caur plānām plēvītēm — membrānām, kas izgatavotas no celofāna, pergamenta, nitrocelulozes vai acetilcelulozes. Šo metodi plaši lieto lielmolekulāru savienojumu un ko-

riem. Nosakot katras iegūtās frakcijas masu, atrod pētāmā parauga daļiņu sadalījumu pa frakcijām pēc to izmēriem. Sietanalīzi var lietot pulveru analīzei, ja daļiņu caurmērs nav mazāks par $60 \mu\text{m}$. Dispersām sistēmām, kuru daļiņu caurmērs ir mazāks, dispersitātes analīzes metodes pamatojas uz šo sistēmu optiskajām un molekulāri kinētiskajām īpašībām.

Gaismas un vielas savstarpējā iedarbība ir atkarīga no gaismas viļņa garuma un apgaismotās daļiņas caurmēra attiecības. Šī mijiedarbība noris atbilstoši ģeometriskās optikas (atstarošana, laušana) likumiem, ja pētāmā objekta izmēri ir lielāki par gaismas viļņa garumu. Ja daļiņu izmēri ir mazāki par pusi no gaismas viļņa garuma, gaisma izkliedējas difrakcijas rezultātā. Redzamās gaismas apgabalu raksturo viļņu garumi no 760 līdz 400 nm . Tāpēc molekulārās un koloīdās sistēmās redzamā gaisma izkliedējas, bet caurejošā gaismā šie šķīdumi ir caurspīdīgi. Vislielākā gaismas izkliedes intensitāte novērojama koloīdās sistēmās, kurām gaismas izkliede ir raksturīga kvalitatīva īpatnība. Koloīdo šķīdumu var atšķirt no īstā šķīduma, ja, šķīdumu aplūkojot perpendikulāri krītošā stara virzienam, var saskatīt gaismas avota raidītā stara ceļu. Šis princips izmantots ultramikroskopā, kur novērojumus atšķirībā no parastā mikroskopa izdara perpendikulāri tam virzienam, kādā caur pētāmo objektu iet gaisma. 92. attēlā dota B. Derjagina un G. Vlasenko plūsmas tipa ultramikroskopa shēma. Ar šo instrumentu nosaka disperso daļiņu koncentrāciju aerosolos un koloīdos šķīdumos.

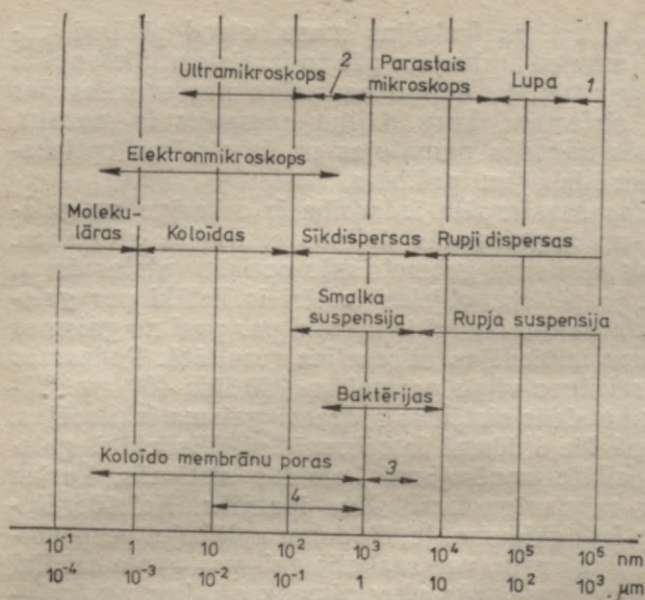
Koloīdo daļiņu, virusu, daudzu makromolekulu, to skaitā lielāko olbaltumvielu molekulu formu pirmo reizi izdevās ieraudzīt uz fluorescējoša ekrāna un nofotografēt, izmantojot XX gadsimta trīsdesmito gadu beigās izgudroto elektronmikroskopu. Elektronu plūsmas viļņa garuma kārtā, ja paātrinātā potenciālu starpība pietiekama, ir 10^{-10} m , kas ir mazāka par koloīdo daļiņu caurmēru. Tāpēc elektronu plūsmas iedarbība ar koloīdām daļiņām noris pēc ģeometriskās optikas* likumiem.



92. att. B. Derjagina un G. Vlasenko plūsmas ultramikroskopa shēma:

1 — kivete; 2 — gaismas avots; 3 — lēca; 4 — mikroskopa tubuss.

* Elektronmikroskopa maksimālais palielinājums var sasniegt $600\,000$ reizes, bet parastā mikroskopa palielinājums — tikai 1500 reizes.



93. att. Disperso sistēmu daļiņu izmēru robežas un disper-
sitātes noteikšana ar optiskām metodēm:

1 — vizuālā metode; 2 — ultravioletā mikroskopija.

Salīdzinājumam doti filtru poru izmēri:

3 — papīra filtrs; 4 — ultrafiltrs.

93. attēlā parādītas optisko metožu lietošanas robežas disperso sistēmu pētījumos. Koloīdās daļiņas iet caur papīra filtriem, bet tās aiztur ultrafiltrs (membrānu filtri), kas pēc savas dabas ir polimēru geli, kas izveidoti plēvītes veidā. Zinot ultrafiltru poru rādīsim, var novērtēt koloīdo daļiņu izmērus.

Jebkuru sistēmu veidojošo daļiņu haotiskā siltumkustība ir saistīta ar sistēmas molekulāri kinētiskajām īpašībām. Molekulāro, koloīdo un mikroskopiski disperso sistēmu molekulāri kinētiskās izturēšanās atšķirības ir atkarīgas no šīs sistēmas veidojošo daļiņu izmēra, un tām piemīt kvantitatīvs raksturs.

Pie disperso sistēmu molekulāri kinētiskajām īpašībām pie-skaitāma Brauna kustība, difūzija un sedimentācija.

Jēdziens Brauna kustība apzīmē haotisku koloīdo un mikroskopiski disperso daļiņu kustību, kas atgādina odu bara deju saules staros. Savu nosaukumu šī parādība ieguvusi no angļu botāniķa R. Brauna, kurš pirmais 1827. gadā mikroskopā novēroja ziedputekšņu nepārtraukto svārstību kustību to ūdens suspensijā.

1905. gadā A. Einšteins un neatkarīgi no viņa 1906. gadā poļu fiziķis M. Smoluhovskis izstrādāja Brauna kustības molekulāri statistisko teoriju, pierādot, ka Brauna kustība ir dispersijas vides molekulu neredzamās haotiskās siltumkustības atspoguļojums, kas

saskatāms mikroskopā. Brauna kustības intensitāte ir jo lielāka, jo mazāk kompensēti triecieni, kurus daļiņa vienlaikus saņem no vides molekulām. Intensitāte pieaug, paaugstinoties temperatūrai vai samazinoties daļiņas izmēriem un vides viskozitātei. Brauna kustība izbeidzas, ja daļiņu caurmērs pārsniedz 1...3 μm . XX gadsimta pirmā gadu desmita beigās Zans Perēns, pētot sfērisku daļiņu Brauna kustību, pēc Einšteina—Smoluhovska vienādojuma aprēķināja Avogadro skaitli. Aprēķinātā Avogadro skaitļa vērtība saskaņēja ar vērtību, kas bija noteikta ar citām metodēm. Līdz ar to bija pierādīta Brauna kustības molekulāri statistiskās teorijas pareizība, kā arī iegūts apstiprinājums tam, ka eksistē dispersijas vides molekulas, kuras atrodas nepārtrauktā haotiskā siltumkustībā. Tagad Brauna kustības novērojumus izmanto disperso daļiņu izmēru noteikšanai.

Difūzijas ātrums, ja temperatūra un vides viskozitāte konstanta, ir atkarīgs no daļiņu lieluma un formas. Lēni norisoša difūzija ir pazīme, pēc kuras var atšķirt koloīdas sistēmas no mazmolekulāru vielu īstajiem šķīdumiem.

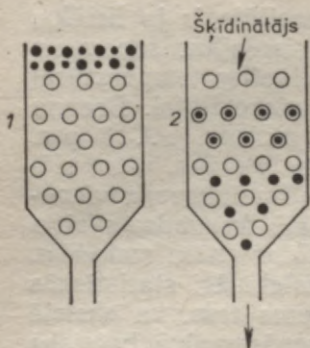
Par sedimentāciju sauc daļiņu brīvu nosēšanos viskozā vidē gravitācijas lauka ietekmē. Nosēšanās ātrums ir tieši proporcionāls Zemes gravitācijas lauka paātrinājumam g , daļiņu un apkārtējās vides blīvumu starpībai un sedimentējošo sfērisko daļiņu rādiusa kvadrātam, bet apgriezti proporcionāls vides viskozitātei (Stoksa likums, 1880).

Sedimentē tikai pietiekami lielas daļiņas. Tā, piemēram, kvarca daļiņas, kuru caurmērs 5 μm , ūdenī stundas laikā nosēžas par 3 cm. Ja daļiņas caurmērs ir vienāds ar 1 μm vai mazāks, tad sedimentāciju aizkavē Brauna kustība. Tāpēc īstie un koloīdie šķīdumi, ieskaitot lielmolekulāro savienojumu šķīdumus, attiecībā pret sedimentāciju ir stabili, bet suspensijas — nestabils.

Ļaujot suspensijai nosēsties smaguma spēka ietekmē, pēc noteiktiem laika sprīžiem nosaka daļiņu masu, kuras sakrājas uz šķīvīša, kas iegremdēts suspensijā noteiktā dziļumā. Tā var noteikt daļiņu sadalījumu pa frakcijām pēc to izmēra. Šādu suspensiju dispersitātes analīzes metodi sauc par sedimentācijas analīzi. To plaši lieto disperso sistēmu pētīšanai, kurās daļiņu caurmērs svārstās no 100 līdz 1 μm , piemēram, augsnes un grunts paraugos.

Izmantojot ultracentrifūgas, kurās paātrinājums miljons reīzu pārsniedz smaguma spēka paātrinājumu, radās iespēja izpētīt olbaltumvielu un citu lielmolekulāro savienojumu, kā arī vīrusu sedimentāciju.

Pēdējos gados lielmolekulāro savienojumu sadalīšanai un to molekulmasas noteikšanai plaši lieto L. Porata un P. Flodina (Zviedrija) ieteikto gelu filtrācijas (gelu hromatogrāfijas) metodi. Gelu hromatogrāfijas pamatā ir pētāmā šķīduma filtrēšana caur kolonnu, kas piepildīta ar uzbriestoša trīsdimensiju polimēra (sefadeksa) graudiņiem. Uzbriedušie sefadeksa graudiņi izturas kā savdabīgi «būri», kuru iekšienē var difundējot nokļūt vienīgi atbilstoša izmēra molekulas (joni). Lielākās molekulas ar filtrāta plūsmu aiziet sefadeksa graudiņiem garām (94. att.). Izvēloties dažādu marku sefadeksu komplektu ar



94. att. Gēlu hromatogrāfijas shēma:

1 — kolonnā ar gēlu (sfēriskās gaišās daļiņas) ievadīts pētāmais šķīdums; 2 — kolonna pēc skalošanas ar šķīdinātāju.

aizvien pieaugošiem «būra» izmēriem, iespējams atdalīt mazmolekulāras vielas no lielmolekulārām vielām, sadalīt frakcijās dažādas makromolekulas, kā arī izpētīt asociātu veidošanos makromolekulāru vielu šķīdumos.

109. Sorbcija un sorbcijas procesi. Molekulārā adsorbcija. Par sorbciju (no latīņu valodas vārda — *sorbere* — uz-sūkt) sauc jebkuru procesu, kur neatkarīgi no adsorbcijas mehānisma vienu vielu (sorbtīvu) absorbē (uzsūc sevī) kāda cita viela (sorbents). Pēc sorbcijas mehānisma izšķir adsorbciju, adsorbciju, hemosorbciju un kapilāro kondensāciju.

Par adsorbciju sauc vielas koncentrācijas maiņu uz fāzu robežvirsmas. Adsorbcija notiek uz jebkurām starp-fāzu virsmām, un adsorbēties var jebkura viela. Adsorbcijas līdzsvars, t. i., vielas sadalījums līdzsvara stāvoklī starp robežslāni un fāzēm, kas ar to robežojas, ir dinamisks līdzsvars, un tas iestājas ātri. Temperatūrai paaugstinoties, adsorbcija samazinās.

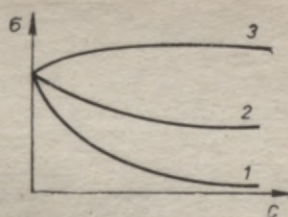
Daudzos gadījumos vienas vielas sorbcija otrā vielā neaprobežojas tikai ar virsmas slāni, bet noris visā sorbenta tilpumā. Tādu sorbciju sauc par adsorbciju. Adsorbcijas piemērs ir gāzu šķīšana šķīdumos. Vienas vielas sorbciju otrā vielā, kura saistīta ar ķīmisku reakciju, sauc par hemosorbciju. Tādi hemosorbcijas procesi piemēri ir amonjaka vai hlōrūdeņraža sorbcija ūdenī, ūdens tvaika un skābekļa sorbcija metālos, veidojoties metālu oksīdiem un hidroksīdiem, oglekļa(IV) oksīda sorbcija kalcija oksīdā. Kapilārās kondensācijas pamatā ir tvaiku sašķidrināšanās mikroporainos sorbentos. Sašķidrināšanās norisinās tāpēc, ka tvaiku spiediens virs ieliekta šķīduma meniska sīkajos kapilāros, kuru sienīņas dotais šķīdums slapina, ir mazāks nekā piesātināta tvaika spiediens virs plakānas šķīduma virsmas tajā pašā temperatūrā.

Tādējādi sorbcijas procesi atšķiras pēc to mehānismiem. Tomēr ikviens sorbcijas process sākas ar adsorbciju uz fāzu saskares robežas neatkarīgi no tā, vai fāzes ir gāzveida, šķidrās vai cietas.

Kā norādīts 106. §, uz fāzu robežvirsmām visi patvaļīgie procesi noris tādā virzienā, lai samazinātos virsmas brīvā enerģija. Tātad pozitīva adsorbcija, kas izraisa vielas koncentrācijas palielināšanos robežslānī, iespējama tikai tajā gadījumā, ja procesa rezultātā samazinās virsmas spraigums.

Aplūkosim savstarpējo sakarību starp šķīdumu virsmas spraigumu un adsorbciju uz šķīduma-gāzes robežvirsmas. Šķīdumu

virsmas spraigums ir atkarīgs no šķīdinātāja un izšķīdinātās vielas dabas, no izšķīdinātās vielas koncentrācijas un temperatūras. Šķīdumu virsmas spraiguma atkarību no izšķīdinātās vielas koncentrācijas konstantā temperatūrā sauc par *virsmas spraiguma izotermu*. Izšķīdinātās vielas šķīdinātāja virsmas spraigumu var samazināt (virsmas aktīvās vielas — VAV) vai palielināt (virsmas neaktīvās vielas), bet var arī to nemaz neietekmēt (95. att.). Ūdens šķīdumos virsmas aktīvi ir polārie organiskie savienojumi (spirti, skābes, amīni, fenoli). Vairums stipro elektrolītu ir virsmas neaktīvas vielas.



95. att. Šķīdumu virsmas spraiguma izoterma (σ — virsmas spraigums; C — šķīduma koncentrācija):

1 — virsmas aktīvas vielas (VAV) šķīdums ar lielāku virsmas aktivitāti; 2 — virsmas aktīvas vielas šķīdums ar mazāku aktivitāti; 3 — virsmas neaktīvas vielas šķīdums.

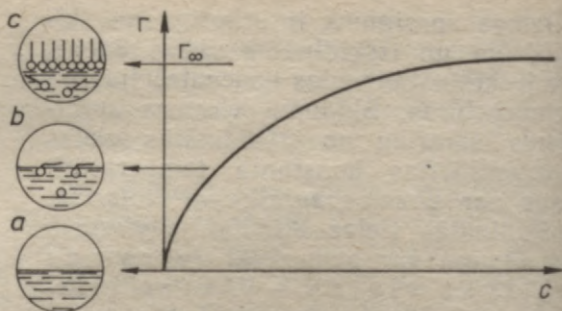
Virsmas aktīvās vielas iedalās divās lielās apakšgrupās: 1) ūdenī labi šķīstošas vielas; 2) micelārie koloīdi. Pirmās apakšgrupas VAV pēc struktūras ir difīlas molekulas ar īsiem ogļūdeņražu radikāļiem, bet otrās apakšgrupas VAV ir ūdenī maz šķīstošas vielas, kuru difīlās molekulās ir gari ogļūdeņražu radikāļi.

Koncentrāciju starpību starp izšķīdinātās vielas koncentrāciju virsmas slānī un tādā pašā slānī šķīduma tilpumā sauc par šīs vielas pārākumu uz virsmas un apzīmē ar grieķu burtu Γ (gamma). VAV virsmas slānī adsorbējas pozitīvi, tāpēc šīm vielām $\Gamma > 0$, jo virsmas spraigums samazinās. Virsmas neaktīvās vielas turpretī adsorbējas negatīvi, t. i., to koncentrācija virsmas slānī ir mazāka nekā šķīduma tilpumā ($\Gamma < 0$). Virsmas spraigums, nedaudz palielinās tādej, ka stipru elektrolītu šķīdumos uz virsmas esošās ūdens molekulas tiek ievilkta šķīdumā ar lielāku spēku, nekā tas notiek tīrā ūdenī.

Virsmas aktīvu vielu adsorbēcijas izoterma piemērs dots 96. attēlā. Kā attēlā redzams, palielinoties šķīduma koncentrācijai, Γ sasniedz robežvērtību Γ_{∞} , kad visu virsmas slāni aizņem VAV molekulas, kas izspiež šķīdinātāja molekulas. Tādos piesātinātos monomolekulāros virsmas slāņos VAV molekulas ir regulāri orientētas — ar savu polāro grupu tās vērstas pie polārās fāzes (piemēram, ūdens), bet ar nepolāro ogļūdeņraža radikāli — pie nepolārās fāzes (piemēram, gaisa), veidojot kaut ko līdzīgu zedēņu žogam.

Analoģiski mainās robežvirsmas spraigums un norisinās trešā komponenta adsorbēcija uz divu savstarpēji nešķīstošu šķīdumu robežvirsmas.

Arī gāzu un tvaiku adsorbēcija uz cietu ķermeņu virsmas noris virsmas brīvās enerģijas samazināšanās rezultātā. Tā kā cietu



96. att. Virsmas pārākuma (Γ) izoterma virsmas aktīvu vielu šķīdumos.

Virsmas slāņa struktūra:
a — tīrs šķīdinātājs; *b* — ar VAV nepiesātināts monomolekulārs slānis; *c* — ar VAV piesātināts monomolekulārs slānis.

ķermeņu virsmas spraigumu izmērīt grūti, tad par adsorbciju uz tiem spriež, tieši nosakot adsorbētās vielas daudzumu. Tas ir jo lielāks, jo lielāka ir adsorbenta virsma. Tāpēc adsorbcijas procesu realizācijai visai svarīgi radīt sīkporainus adsorbentus ar attīstītu iekšējo virsmu, kuru raksturo īpatnējā virsma, t. i., 1 g sorbenta virsmas laukums. Nozīmīgākie porainie sorbenti ir aktīvā ogle un silikagels. Ogles adsorbcijas spēja atzīmēta jau XVIII gadsimtā. Tomēr tikai 1915. gadā N. Zeļinskis* izstrādāja aktīvās ogles iegūšanas paņēmieni un ierosināja to izmantot par indīgo vielu universālu adsorbentu. N. Zeļinskis kopā ar E. Kumantu konstruēja ar aktīvo ogli pildītu gāzmasku, kuras sejas daļa bija izgatavota no gumijas. Viens no pirmajiem kokogles aktivēšanas paņēmieniem bija tās apstrāde ar pārkarsētu ūdens tvaiku, lai atdalītu sveķainās vielas, kas izveidojas koksnes sausās pārtvaices rezultātā un piepilda parastās kokogles poras. Šobrīd izmantojamās aktīvo ogļu iegūšanas un pētīšanas metodes mūsu valstī izstrādājis M. Dubiņins**. Aktīvās ogles īpatnējā virsma sasniedz 1000 m² uz gramu adsorbenta. Aktīvā ogle ir hidrofobs adsorbents; tā slikti adsorbē ūdens tvaiku, bet ļoti labi — ogļūdeņražus.

Ūdens tvaika adsorbcijai plaši lieto hidrofilu adsorbentu silikagelu, kas ir atūdeņotas silīcijskābes aerogels. Rūpniecībā

* Nikolajs Zeļinskis (1861—1953) — akadēmiķis, Sociālistiskā Darba Varonis, plašas ķīmiku organīķu skolas izveidotājs. Viņš veicis nozīmīgus pētījumus organiskajā katalīzē un naftas ķīmijā, kā arī izdalījis no naftas daudzus vērtīgus produktus.

** Mihails Dubiņins (dz. 1901. g.) — akadēmiķis, PSRS Valsts prēmiju laureāts, ievērojamas zinātniskas skolas vadītājs sorbcijas nozarē. Ļoti liels ir viņa ieguldījums mūsdienu priekšstatu izveidošanā par gāzu un tvaiku sorbcijas mehānismu, kā arī sorbentu iegūšanas un pētīšanas metožu izstrādāšanā.

ražo vairāku marku silikagelu, kas atšķiras ar dažādiem poru izmēriem un to sadalījumu.

Atšķirībā no šķidrumu virsmas cietu ķermeņu virsmas punkti adsorbcijas spējas ziņā nav visi vienādi. Ja gāzu koncentrācija ir maza, notiek monomolekulāra adsorbcija uz visaktīvākajām adsorbenta vietām — tā «aktīvajiem centriem», kurus veido virsmas atsevišķi atomi vai atomu grupas un kuru spēka lauki vismazāk piesātināti. Ja gāzu adsorbcijas temperatūra ir zemāka par šo gāzu kritisko temperatūru, monomolekulārā adsorbcija, spiedienam palielinoties, var pāriet polimolekulārā adsorbcijā.

Temperatūras paaugstināšana un spiediena pazemināšana izraisa gāzu un tvaiku desorbciju. Sakarā ar to sorbcijas-desorbcijas metodes plaši lieto rūpniecībā dažādu vielu izdalīšanai no atmosfēras, kā arī gāzu un tvaiku sadalīšanai.

Ja uz cietiem adsorbentiem adsorbē izšķīdinātas vielas no šķīdumiem, tad vienmēr lielākā vai mazākā mērā adsorbējas arī šķīdinātājs. Tāpēc adsorbcijai no šķīdumiem piemīt konkurējošs raksturs starp izšķīdinātās vielas un šķīdinātāja adsorbciju. Adsorbēties var kā izšķīdināti nēlektrolīti, tā arī elektrolīti. Tāpēc arī izšķir molekulāro un jonu adsorbciju no šķīdumiem.

Lai molekulārās sorbcijas procesā samazinātu šķīdinātāja adsorbciju, ūdens šķīdumos parasti lieto hidrofobu adsorbentu — aktīvo ogli, bet sorbcijas procesos, kas noris nepolāros šķīdinātājos (ogļūdeņražos), lieto hidrofilu adsorbentu — silikagelu. Adsorbcija noris uz adsorbenta aktīvajiem centriem; bieži vien tā ir monomolekulāra un ļoti selektīva. No 96. attēlā dotās liknes redzams, kāds ir izotermu veids molekulārā adsorbcijai no šķīdumiem, kā arī gāzu un tvaiku adsorbcijai. Desorbciju, ko panāk, lietojot šķīdumus, parasti sauc par *el u ē š a n u*, bet šķīdumus vai šķīdumus, ko šim mērķim lieto, sauc par *el u e n t i e m*.

Sorbcija var norisēt statiskos vai dinamiskos apstākļos. Par statisku sorbciju runā tad, kad sorbējamā viela (sorbētīvs), kas atrodas gāzes vai šķidrā fāzē, nonāk kontaktā ar nekustīgu sorbentu vai tiek ar to sajaukta. Sorbenta statisko aktivitāti raksturo sorbētās vielas daudzums uz vienu sorbenta masas vienību noteiktos apstākļos.

Sorbciju sauc par dinamisku tad, ja sorbējamā viela atrodas kustīgā šķidrā vai gāzes fāzē, kas tiek filtrēta caur sorbenta slāni. Adsorbenta dinamisko aktivitāti raksturo laiks, kas paiet no adsorbētīva laišanas sākuma momenta līdz brīdim, kad tas parādās aiz adsorbenta slāņa (N. Silovs, 1917). Rūpniecībā sorbcijas-desorbcijas procesus parasti realizē dinamiskos apstākļos, jo tā iespējams izveidot nepārtrauktus tehnoloģiskos procesus un tos automatizēt.

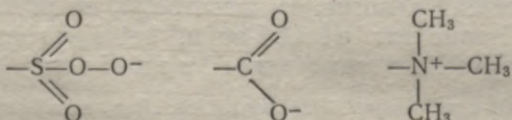
110. Jonu apmaiņas adsorbcija. Elektrolītu adsorbcijas procesā galvenokārt adsorbējas vai nu katjoni, vai anjoni, kurus šķīdumā nomaina ekvivalents daudzums ar tādu pašu lādiņu uzlādētu adsorbenta izdalītu jonu. Šķīdums šajā procesā saglabā savu elektroneitralitāti. Elektrolītu adsorbcija tāpat noris kā ekvivalenta

vienādi lādētu jonu apmaiņa, un tāpēc tā nosaukta par jonu apmaiņas adsorbciju. Elektrolītu adsorbcijas jonu apmaiņas mehānismu pirmie ievēroja agronomi un augsnes zinātnieki, kas pētīja vienu jonu apmaiņu ar citiem joniem augsnes elektrolītos. 1918. gadā K. Gedroics* pierādīja katjonu apmaiņas ekvivalenci augsnēs un radīja mācību par augšņu adsorbcijas kompleksu (augsnēs sīkdisperso organominerālo daļu), kas nosaka augsnes spēju aizturēt augiem nepieciešamos šķīstošos sāļus sakņu barošanai piemērotā formā.

Neorganiskus un organiskus materiālus, kas spēj apmainīt jonus, nosauca par jonītiem. Tos iedala katjonītos (katjonu apmainītāji) un anjonītos (anjonu apmainītāji). Ķīmiskā rūpniecība ražo daudzveidīgus sintētiskos jonu apmaiņas materiālus dažādās formās — graudainus pulverus, šķiedras un membrānas.

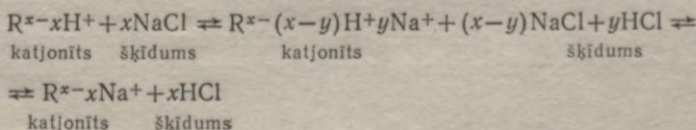
Organiskie un neorganiskie jonīti ūdenī nešķīst. To trīsdimensiju karkasā ietvertas lādiņu nesošas atomu grupas, kuras sauc par potenciālnoteicošajiem joniem. Jonus ar pretēju lādiņa zīmi sauc par pretjoniem. Ar potenciālnoteicošajiem karkasa joniem tos saista elektrostatiskie pievilkšanās spēki, tāpēc tie spēj apmainīties ar citiem joniem. Tā, piemēram, stikla struktūru veido silīcijskābes (silikātu) jonu trīsdimensiju režģis. Šī silīcijskābes trīsdimensiju režģa tukšajās vietās atrodas sārņu vai sārņzemju metālu katjoni, kurus te notur elektrostatiskie spēki. Šie joni spēj apmainīties pret citiem katjoniem (piemēram, pret ūdeņraža joniem).

Organiskajos jonītos trīsdimensiju karkasu izveido oglekļa atomu tīkls, ar kuriem kovalenti saistītas, piemēram, sulfogrupas, karboksilgrupas vai trimetilamonija grupas:



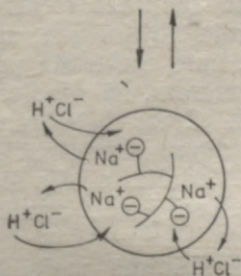
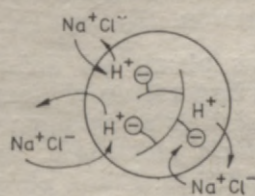
97. attēlā parādīta katjonu apmaiņa uz H^+ formas katjonīta un anjonu apmaiņa uz OH^- formas anjonīta.

Jonu apmaiņa ir apgriezenisks process. Apzīmēsim shematiski katjonītu kā daudzvērtīgu elektrolītu, kura vērtība x , ar R^{x-} . Tad, ievadot elektrolīta, piemēram, NaCl šķīdumā katjonītu H^+ formā, iestājas līdzsvars:

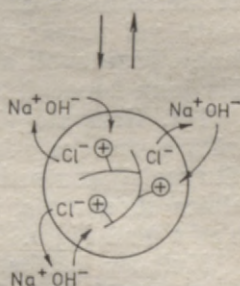
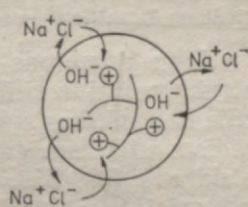


* Konstantīns Gedroics (1872—1932) — akadēmiķis, Ļeņina prēmijas laureāts, izcils augsnes zinātnieks un agroķīmiķis. Mācības par augsnes adsorbcijas kompleksu un tā nozīmi augsnes auglības nodrošināšanā pamatlicējs. Daudzu augsnes ķīmiskās analīzes metožu autors.

a



b



97. att. Jonu apmaiņa uz katjonīta (a) un anjonīta (b) graudiņiem (shēma).

Potenciālnoteicošie joni — ar jonīta karkasu ķīmiski saistītās jonogēnās grupas: attiecīgi \ominus un \oplus . Katjonīts H^+ formā, anjonīts OH^- formā; H^+ un OH^- — joni, kuri $NaCl$ šķīdumā attiecīgi apmainās pret Na^+ un Cl^- joniem.

Maksimālo jonu daudzumu, ko apmaiņas procesā absorbē 1 g jonīta, sauc par absorbcijas kapacitāti vai apmaiņas kapacitāti.* Tā sasniedz 6...10 mekv/g. Jonu apmaiņas līdzsvaru nosaka jonīta daba, apmaināmo jonu hidratācija, to koncentrācija jonīta fāzē un šķīdumā. Dažāda lādiņa jonu apmaiņa atkarīga arī no to lādiņa lieluma. Lielu ieguldījumu jonu apmaiņas teorijas izstrādāšanā un praksē devis B. Ņikoļskis**.

Jonītus plaši lieto ūdens cietuma samazināšanai un ūdens atsāļošanai (sk. 212. §), dažādu neorganisku un organisku jonu izdalīšanai un atdalīšanai citam no cita. Jonu apmaiņu izmanto šķīdumu attīrīšanai ādu, hidrolīzes un farmaceitiskajā rūpniecībā, kā arī sāļu atdalīšanai no cukura sīrupiem, piena un vīniem. Ar jonītiem uztver vērtīgu elementu jonus dabas ūdeņos un dažādu ražošanas nozaru notekūdeņos. Daudzu mikroorganismu dzīvības procesos izdalīto produktu (antibiotiku, aminoskābju) rūpnieciskā ražošana vispār kļuva

* Augsnes absorbcijas kapacitāti nosaka 100 g augsnes, un to sauc par augsnes apmaiņas absorbcijas spēju.

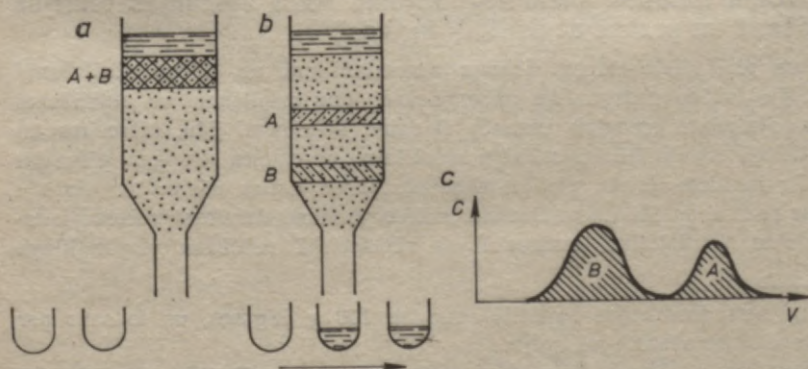
** Boriss Ņikoļskis (dz. 1900. g.) — akadēmiķis, Sociālistiskā Darba Varonis, Ļeņina prēmijas un PSRS Valsts prēmijas laureāts, ievērojamas zinātniskas skolas vadītājs jonu apmaiņas nozarē. Stikla elektroda jonu apmaiņas teorijas termodinamiskā pamatojuma autors.

iespējama vai arī ievērojami palētinājās, lietojot jonītus. Izmantojot jonu apmaiņu, radās iespēja pilnveidot daudzu neorganisku un organisku vielu kvalitatīvās un kvantitatīvās analīzes metodes.

Jonu apmaiņas īpašības piemīt arī dažu šķirņu stiklam. To struktūru veido silikātjonu karkass un ar tiem elektrostātiski saistītie katjoni, kas spēj apmainīties ar šķīduma ūdeņraža joniem. No tādiem stikliem gatavo *stikla elektrodus*, kam piemīt ūdeņraža elektroda (sk. 268. lpp.) īpašības. Stikla elektrodus lieto šķīdumu pH mērīšanai apstākļos, kad ūdeņraža elektrodu lietošana apgrūtināta vai vispār neiespējama (piemēram, stipru oksidētāju klātienē). Izgatavoti arī stikli, kuru elektroda potenciālu nosaka metāla jonu koncentrācija, piemēram, nātrija jona koncentrācija.

111. Hromatogrāfija. M. Cvets bija pirmais, kuram ienāca prātā doma, ka adsorbcijas dinamiskos apstākļos uzlabos komplīcētu maisījumu sadalīšanu. Vadoties no šīs idejas, viņš 1903. gadā ieteica tādu maisījumu analīzei jaunu analīzes metodi — *hromatogrāfiju*.

Metodes būtība ir šāda. Pētāmā maisījuma šķīdumu ievada hromatogrāfiskajā kolonnā — stikla caurulē, kas piepildīta ar adsorbentu, kurš iepriekš izmazgāts un piesūcināts ar šķīdinātāju. Maisījuma komponenti adsorbējas kolonnas augšējā daļā nesadaloties vai sadaloties tikai daļēji. Izveidojas primārā hromatogramma (98. att. *a*), kuru pēc tam attīsta. Sajā nolūkā kolonnā ievada tīru šķīdinātāju (eluentu), kurš desorbē iepriekš adsorbētās vielas un ar savu plūsmu pārvieto tās kolonnā no augšas uz leju. Vielām pārvietojoties kolonnā, notiek daudzkārtēji adsorbcijas-desorbcijas akti, kuru rezultātā maisījuma komponenti sadalās saskaņā ar adsorbētīvās aizvietošanas likumu. Šo likumu 1910. gadā formulēja M. Cvets, un tā būtība ir šāda: ja izšķīdinātās vielas A, B, C... pēc to relatīvās tieksmes pēc adsorbenta veido ad-



98. att. Izvērsējchromatogrāfija:

a — primārā hromatogramma; *b* — attīstītā hromatogramma; *c* — izvērsējanalīzes izdalīšanās likne.

sorbcijas rindu $A > B > C \dots$, tad katrs adsorbcijas rindas loceklis izspiež vielas, kas adsorbcijas rindā atrodas aiz tā, bet to pašu savukārt izspiež vielas, kas adsorbcijas rindā atrodas pirms tā, jo tās adsorbējas labāk. Tā rezultātā kolonnā izveidojas attīstīta hromatogramma (98. att. b). M. Cvets lietoja šo metodi augu lapu pigmentu maisījuma sadalīšanai uz baltiem adsorbentiem (krīts, kalcija oksīds, ciete, celuloze). Attīstītajā hromatogrammā izveidojās dažādas krāsas zonas. No tā arī cēlies M. Cveta izstrādātās metodes nosaukums — hromatogrāfija (no grieķu valodas vārdiem *chroma* — krāsa, *grapho* — rakstu).

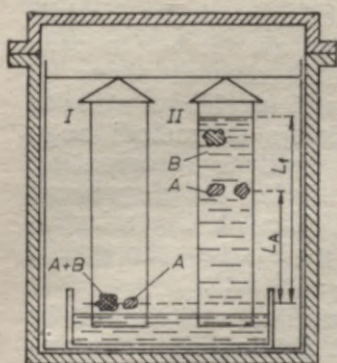
Turpinot kolonnas skalošanu ar šķīdinātāju, var panākt, ka sadalītās vielas izdalās no tās. Analizējot šķīdinātāja (eluenta) tilpumus, kas secīgi iztek no kolonnas, šīs vielas var konstatēt. Ja konstruē vielu izdalīšanās likni, t. i., grafiku, kurš parāda eluāta koncentrācijas C atkarību no kopējā šķīduma tilpuma V , kas izlaists caur kolonnu, tad šajā liknē maisījuma komponentu izdalīšanai no kolonnas atbilst hromatogrāfiskie liknes maksimumi (98. att. c). Bieži vien komponenti pilnīgi nesadalās, un atsevišķie liknes maksimumi var savstarpēji pārkļāties. Izdalīšanās likņu konstruēšana ir visizplatītākā kolonnu hromatogrāfijas forma, jo tā nav saistīta ne ar sadalāmo komponentu krāsu, ne ar adsorbenta krāsu.

1936. gadā M. Dubiņins realizēja tvaiku adsorbcijas hromatogrāfiju. Turpmākajos gados parādījās jauni hromatogrāfiskās metodes varianti. Tagad par hromatogrāfiju sauc tādas fizikāli ķīmiskās metodes gāzu, tvaiku, šķīdumu vai izšķīdinātu vielu maisījumu sadalīšanai komponentos, kuras realizē, izmantojot sorbcijas procesu dinamiskos apstākļos.

Atkarībā no tā, kurš fizikāli ķīmiskais sorbcijas veids ir noteicošais maisījuma sadalīšanas procesā, izšķir adsorbcijas, jonu apmaiņas un sadalījuma hromatogrāfiju. Sadalāmie komponenti var atrasties kustīgajā šķīdrajā vai gāzes fāzē, bet nekustīgā fāzē var būt cieta vai šķīdra. Adsorbenta vai jonīta graudiņi var būt iepildīti kolonnā (kolonnu hromatogrāfija) vai veidot plānu blīvu slāni uz stikla plāksnītes (plānslāņa hromatogrāfija).

Hromatogrāfisko pētīšanas metožu radīšana un pilnveidošana lielā mērā nosacīja mūsdienu molekulārās bioloģijas, kā arī retzemju un transurāna elementu ķīmijas attīstības ātros tempus. Dažādu vielu izdalīšanas un sadalīšanas hromatogrāfiskās metodes tagad plaši realizē arī rūpniecībā.

Ļoti mazu šķīdumu tilpumu (0,01 ... 0,1 ml) analizē lielu nozīmi ieguvusi sadalījuma papīra hromatogrāfija, kuru 1944. gadā ieteicis Kōnsdens (Anglija). Šī metode pamatojas uz to, ka starp diviem savstarpēji nešķīstošiem šķīdumiem trešais komponents sadalās atbilstoši šai vielai raksturīgam sadalījuma koeficientam, kas rāda šīs vielas koncentrāciju attiecību saskarē esošajos šķīdumos (sadalījuma likums, sk. 76. §).



99. att. Augšupejošā sadalījuma papīra hromatogrāfija.

juma (A+B) šķidruma un pilienu «liecinieka», t. i., tās vielas šķidruma, kuru mēs meklējam maisījumā (99. att. I). Papīra strēmeles apakšējo malu iegremdē šķīdinātājā. Kad šķīdinātāja fronte gandrīz sasniegusi papīra augšējo malu, noejot ceļu L_T (99. att. II), pētāmā maisījuma komponenti pareizi izraudzītas šķīdinātāju sistēmas gadījumā ir sadalījušies vairākos plankumos, kurus iespējams identificēt ar atbilstošām krāsu reakcijām, kas raksturīgas meklējamiem komponentiem, kā arī salīdzinot iegūto plankumu stāvokli ar «liecinieku» plankumu stāvokli. Attālumu L_A , ko veicis pētāmā maisījuma komponents A, nosaka dotās vielas sadalījuma koeficients. Šī ceļa relatīvais lielums L_A/L_T , ko apzīmē ar Rf_A (no angļu valodas vārdiem — «relative front» — attiecībā pret fronti), ir katrai vielai raksturīgs lielums noteiktā šķīdinātāju sistēmā.

112. Elektrokinētiskās parādības. Par elektrokinētiskajām parādībām sauc vienas fāzes pārvietošanos attiecībā pret otru fāzi elektriskajā laukā, kā arī potenciālu starpības rašanos, šķīdrumam iztekot caur porainiem materiāliem (iztecēšanas potenciāls) vai daļiņām nosēžoties (nosēšanas potenciāls). Koloīdo daļiņu pārvietošanos elektriskajā laukā sauc par *elektroforēzi*, bet šķidruma tecēšanu caur kapilārām sistēmām potenciālu starpības ietekmē — par *elektroosmozi*. Abas šīs parādības 1809. gadā atklāja Maskavas universitātes profesors F. Reiss.

Elektrokinētiskās parādības liecina par to, ka uz fāzu robežvirsmas izveidojas elektriskais dubultslānis, kas sastāv no plāna virsmas slāņa, ko veido telpiski atdalīti elektriskie lādiņi ar pretējām zīmēm. Dispersās sistēmās elektrisko dubultslāni veido joni un dipolu molekulas. Jonu elektriskais dubultslānis izveidojas vai nu cietās fāzes vielas jonogēno grupu disociācijas rezultātā, vai arī cietās fāzes kristālrežģa nobeigšanai nepie-

Hromatogrāfiskā procesa norisei nepieciešams, lai viens šķidruma slānis pārvietotos attiecībā pret otru. Sajā gadījumā norisinās daudzkārtēja izšķīdināto vielu sadalīšanās starp abiem šķidruma slāņiem dinamiskos apstākļos. Papīra hromatogrāfijas gadījumā viens — polārākais šķidrums sorbējas uz papīra šķiedrām, veidojot fiksētu (nekustīgu) šķidro fāzi, otrs — mazāk polārais šķidrums, slapinot papīra šķiedras, pārvietojas uz augšu pa papīra lapu kapilārās pacelšanās rezultātā.

99. attēlā dota sadalījuma papīra hromatogrāfijas (augšupejošā hromatogrāfija) shēma. Uz hromatogrāfiskā papīra strēmeles uz starta līnijas atsevišķi uznes pilienu pētāmā vielu maisi-

ciešamo jonu selektīvās adsorbcijas dēļ. Rezultātā uz robežas starp cieto fāzi un šķīdumu izveidojas kaut kas kondensatoram līdzīgs, kura iekšējo klājumu veido potenciālnoteicošie joni, bet ārējo klājumu — pretjoni.

Elektriskā dubultslāņa izveidošanos selektīvās adsorbcijas rezultātā aplūkosim, par piemēru izmantojot AgI koloīdo daļiņu iegūšanu. Šādas daļiņas veidojas, savā starpā reaģējot stipri atšķaidītiem AgNO_3 un KI šķīdumiem, ja KI šķīdums ir nelielā pārkumā.

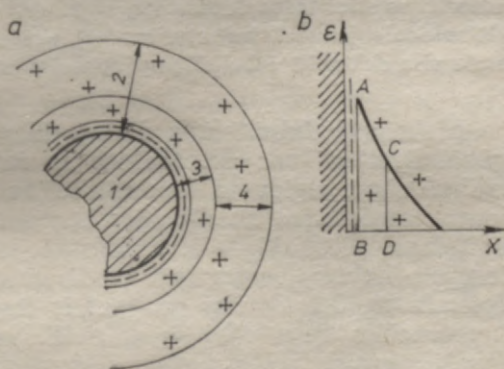
Uz kristālu virsmas parasti adsorbējas joni, kuri ir identiski vai līdzīgi joniem, kas veido kristālrežģi. Aplūkojamā gadījumā uz kristālu virsmas adsorbējas I^- joni un AgI kristāliņu virsma uzlādējas negatīvi. Starpfāzu potenciāls jeb ϵ potenciāls (epsilona potenciāls) ir darbs, kas vērst pret Kulona spēkiem un nepieciešams pretējas zīmes lādiņa pārnesšanai no kristāla virsmas bezgalībā.

Pretjonus (dotajā gadījumā K^+ jonus) ietekmē uzlādētās virsmas elektriskais lauks un siltumkustība, kas cenšas tos vienmērīgi izvietot visā tilpumā. Tas izraisa pretjonu likumsakarīgu dinamisku sadalījumu mākonim līdzīgā formā, kura blīvums samazinās, palielinoties attālumam no uzlādētās virsmas. Šī pretjonu mākoņa ārējā robeža nosaka elektriskā dubultslāņa biezumu (100. att.).

Fāzēm relatīvi pārvietojoties, cietās virsmas un jonu hidratācijas dēļ slīdēšanas robeža nedaudz atvirzīta no cietās fāzes virsmas. Tā rezultātā elektriskais dubultslānis iedalās blīvajā (adsorbcijas) un difūzajā daļā (100. att.).

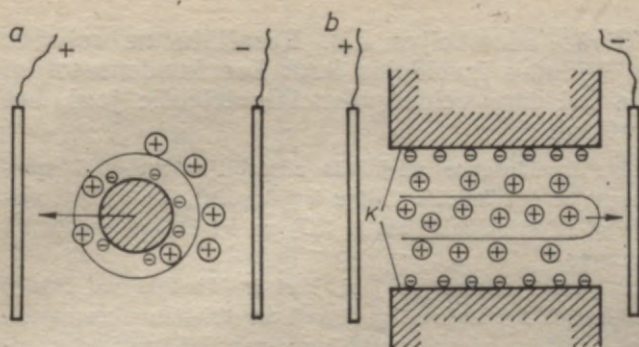
Elektriskā dubultslāņa adsorbcijas (blīvā) daļa sastāv no potenciālnoteicošajiem joniem un daļas pretjonu. Elektriskā dubultslāņa difūzajā daļā veido pārvietojoties pretjoni. Fāžu pārvietošanās ātrumu elektriskajā laukā nosaka potenciāla lielums uz slīdvirsmas, kuru tāpēc sauc par elektrokinētisko potenciālu vai īsāk — par ζ potenciālu (dzeta potenciālu). Šim potenciālam pieraksta cietās virsmas lādiņa zīmi.

Nemainīgā ārējā elektriskajā laukā koloīdā daļiņa pārvietojas pie tā elektroda, kura lādiņa zīme ir pretēja koloīdās daļiņas virsmas lādiņa zīmei (101. att. a). Šķidrums



100. att. Koloīdās micellas uzbūves shēma (a) un potenciāla izmaiņas elektriskajā dubultslānī (b):

1 — kodols; 2 — elektriskais dubultslānis; 3 — dubultslāņa adsorbcijas daļa; 4 — dubultslāņa difūzā daļa; AB — starpfāzu ϵ potenciāls; CD — elektrokinētiskais ζ potenciāls; «+» — potenciālnoteicošie joni; «-» — pretjoni.



101. att. Koloīdās daļiņas pārvietošanās shēma:
a — elektroforēzes procesā; *b* — šķidruma elektroosmotiskās pārnešanas procesā kapilārā (*K* — kapilāra iekšējā virsma).
 Koloīdās daļiņas virsma un kapilāra virsma uzlādētas negatīvi.

elektroosmotiska pārvietošanās notiek tā elektroda virzienā, kuram ir vienāda zīme ar kapilāra *K* virsmu (101. att. *b*). Šajā gadījumā elektriskajā laukā pārvietojas hidratētie pretjoni, kuri aizrauj sev līdzīgi tiem piegulošos ūdens slāņus.

Elektriskā dubultslāņa struktūras maiņa iespējama vairākos virzienos. Ja elektrolītu koncentrācijas ļoti mazas, tad virsmas aktivajiem centriem pakāpeniski aizpildoties ar potenciālnoteicošajiem joniem, palielinās ζ potenciāls. Pretjoni ar augstu adsorbcijas spēju (piemēram, daudzlādiņu joni) var iespieties adsorbcijas slānī tādos daudzumos, ka to ekvivalents pārsniedz sākotnējo potenciālnoteicošo jonu ekvivalentu, izraisot virsmas lādiņa zīmes maiņu un atbilstošu visa elektriskā dubultslāņa pārkārtošanos (koloīdu pārlādēšanās).

Elektriskā dubultslāņa difūzā daļa ir vislabākā un vismainīgākā. Pretjoni var apmainīties ar citiem joniem, kam tāda pati lādiņa zīme. Šķidruma koncentrācijas palielināšana izraisa pretjonu «izspiešanu» no difūzā slāņa un to pāriešanu elektriskā dubultslāņa blīvākajā daļā. Elektriskā dubultslāņa biezums un ζ potenciāla lielums samazinās. Kādā noteiktā šķidruma koncentrācijā (piemēram, $0,1 n$) visi pretjoni ir izspiesti adsorbcijas slānī, un ζ potenciāls kļūst vienāds ar nulli. Šajā gadījumā starpfāzu potenciāla maiņa no tā maksimālās vērtības uz cietās fāzes virsmas līdz nullei pilnībā norisinās adsorbcijas slāņa robežās. Tādu koloīda micellas stāvokli sauc par izoelektrisko stāvokli.

No teiktā izriet, ka elektrokinētiskās parādības izpaužas atšķaidītos ($< 0,1 n$) elektrolītu šķīdumos. Elektrokinētiskais potenciāls svārstās intervālā $0,001 \dots 0,1$ V. Lai gan ζ potenciāla skaitliskā vērtība ir neliela, tam ir būtiska nozīme koloīdi disperso sistēmu stabilitātes nodrošināšanā (sk. 113. §).

Elektrokinētiskās parādības izmanto arī praktiski. Tā, izmantojot elektroforēzi, veido dažādus izstrādājumus no smalkām suspensijām, kuras pēc tam saķepina. Elektroforēzes metodi plaši lieto biokoloīdu, it īpaši olbaltumvielu, izdalīšanai, sadalīšanai un pētišanai. Vienkāršs šīs metodes variants ir papīra elektroforēze, kad uz papīra strēmeles uzņests pētāmā olbaltumvielu maisījuma plankums sadalās komponentos pēc to lādiņu lieluma un tātad arī pēc kustības ātruma līdzstrāvas laukā. Ar šo metodi pēta asiņu un citu bioloģisku šķidrumu olbaltumvielu kvalitatīvo un kvantitatīvo sastāvu.

Elektroosmozi lieto mitruma izdalīšanai no kapilāri porainām sistēmām un gruntsūdeņa līmeņa pazemināšanai, ceļot hidrotehniskas un citas būves. Elektrisko lauku izveidošanos gruntsūdeņu tecēšanas rezultātā izmanto derīgo izrakteņu un ūdens avotu ģeoloģiskajā izlūkošanā.

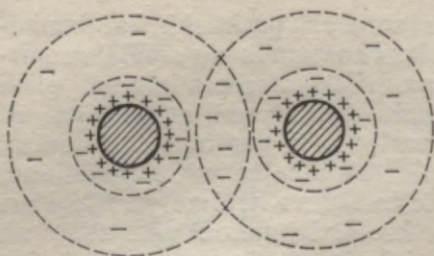
113. Disperso sistēmu stabilitāte un koagulācija. Kā norādīts 106. §, disperso sistēmu kvalitatīva īpatnība ir to agregatīvā nestabilitāte.

Ir trīs disperso sistēmu stabilitātes faktori, kuru darbības rezultātā iespējams novērst primāro disperso daļiņu agregāciju: 1) kinētiskais faktors, 2) elektriskais faktors un 3) struktūrmehāniskais faktors.

Divu dispersās fāzes daļiņu salipšanas nepieciešams nosacījums ir šo daļiņu tuvināšanās līdz tādām attālumam, lai uz daļiņām sāktu iedarboties savstarpējie pievilšanās spēki. Ja koloīdo daļiņu sadursmju biežums ir niecīgs, dispersā sistēma var būt stabila (stabilitātes kinētiskais faktors). Tam ir nozīme tajos gadījumos, kad disperso daļiņu koncentrācija ir ļoti maza (piemēram, dažos aerosolos) vai arī, ja dispersijas vides viskozitāte ir ļoti liela (piemēram, C_1 — C_2 tipa dispersajās sistēmās).

Vairums stabilo disperso sistēmu kopā ar disperso fāzi un dispersijas vidi satur vēl trešo komponentu, kas ir dispersitātes stabilizators. Par stabilizatoriem var būt kā joni, tā arī molekulas, tāpēc izšķir divus disperso sistēmu stabilizācijas mehānismus — elektrisko un molekulāri adsorbīvo mehānismu (318. lpp.).

Disperso sistēmu elektriskā stabilizācija saistīta ar elektriskā dubultslāņa izveidošanos uz fāzu robežvirsmas. Šādi stabilizācijai ir galvenā nozīme, lai iegūtu stabilus liosolus un suspensijas polārās vidēs, piemēram, ūdenī. Ikvienā hidrosolā visām koloīdajām daļiņām ir vienādas zīmes lādiņi. Tomēr koloīda micella, ja to vērtē kā vienu veselu, elektriskā dubultslāņa izveidošanās dēļ ir elektroneitrāla. Tāpēc elektrostatiskā atgrūšanās starp koloīdām daļiņām (elektriskais stabilitātes faktors) izpaužas tikai tad, ja daļiņas nonākušas pietiekami tuvu cita citai un notiek daļēja abu daļiņu jonu atmosfēru pārklāšanās (102. att.). Elektrostatiskās atgrūšanās potenciālā enerģija ir jo lielāka, jo lielāka ir koloīdo daļiņu elektrisko dubultslāņu difūzo



102. att. Divu koloīdo daļiņu jonu atmosfēru pārklāšanās shēma.

daļu pārklāšanās, t. i., jo mazāks ir attālums x starp daļiņām un jo lielāks ir elektriskā dubultslāņa biezums.

Vienlaikus ar elektrostatisķās atgrūšanās spēkiem starp koloīdām daļiņām, gluži tāpat kā starp jebkuras vielas molekulām, darbojas starpmolekulārie pievilkšanās spēki, no kuriem vislielākā nozīme ir dispersijas spēkiem. Dispersijas spēki, kas darbojas starp atsevišķām

molekulām, strauji samazinās, palielinoties attālumam starp tām. Taču koloīdo daļiņu savstarpējo iedarbību nosaka, summējot dispersijas pievilkšanās spēkus starp visām molekulām, kas atrodas uz koloīdo daļiņu saskares virsmas. Tāpēc pievilkšanās spēki starp koloīdām daļiņām samazinās lēnāk un izpaužas lielākā attālumā, nekā tas ir atsevišķu molekulu gadījumā.

Koloīdo daļiņu savstarpējās iedarbības potenciālā enerģija U veidojas kā elektrostatisķās atgrūšanās potenciālās enerģijas U_e un dispersijas pievilkšanās potenciālās enerģijas U_d algebriskā summa:

$$U = U_d + U_e$$

Ja $U_e > U_d$ (pēc absolūtā lieluma), tad atgrūšanās ir pārsvarā un dispersā sistēma ir stabila. Ja $U_e < U_d$, tad koloīdo daļiņu sadursmju rezultātā, kuras izraisa Brauna kustība, tās salīp savā starpā, veidojot lielākus agregātus, kas pēc tam nogulsnējas. Koloīdais šķīdums $k o a g u l ē$, t. i., sadalās koagulātā (nogulsnēs) un dispersijas vidē.

Tā arī ir disperso sistēmu elektriskās stabilizācijas un koagulācijas teorijas būtība, kuru pirmais izvirzīja B. Derjagins* (1937), bet pēc tam tālāk attīstīja holandiešu zinātnieki Overbeks un Fervejs (1948). Pēc autoru uzvārdu pirmajiem burtiem teoriju saīsināti nosauca par DOF teoriju.

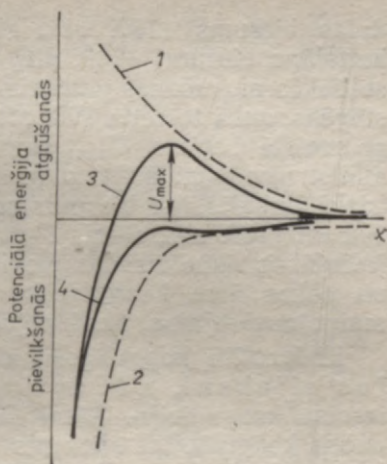
103. attēlā parādīta U_d un U_e lielumu atkarība no attāluma starp koloīdajām daļiņām. Sajā gadījumā, kā tas pieņemts fizikā, pievilkšanās potenciālajai enerģijai priekšā liek mīnusa zīmi, bet atgrūšanās potenciālajai enerģijai — plusa zīmi. Kā redzams, savstarpējās iedarbības rezultējošā enerģija (103. att., likne 3) izraisa pievilkšanos ($U < 0$) ļoti mazos attāļumos, bet atgrūšanos

* Boriss Derjagins (dz. 1902. g.) — padomju fizikāļķīmīķis, PSRS Zinātņu akadēmijas korespondētāļloceklis, modernās koloīdu stabilitātes un koagulācijas teorijas un salīmēšanas un pielipšanas elektriskās teorijas autors; viņš veicis arī nozīmīģus pētījumus par aerosoliem.

($U > 0$) ievērojami lielākos attālumos starp daļiņām. Vērtējot disperso sistēmu stabilitāti, izšķiroša nozīme ir atgrūšanās potenciālās barjeras U_{\max} lielumam, kur savukārt atkarīga no līkņu U_d un U_e rakstura. Ja šīs barjeras skaitliskā vērtība liela, koloīdā sistēma ir stabila. Koloīdo daļiņu salīpšana iespējama tikai, daļiņām savstarpēji pietiekami tuvinoties. Lai tas varētu notikt, jāpārvar atgrūšanās potenciālā barjera. Saglabājoties noteiktām nelielām pozitīvām U_{\max} (līkne 3) vērtībām to pārvarēt spēj tikai nedaudzas koloīdās daļiņas, kuru kinētiskā enerģija ir pietiekami liela. Tas atbilst lēnās koagulācijas stadijai, kad tikai neliela koloīdo daļiņu sadursmju daļa izraisa daļiņu salīpšanu. Lēnās koagulācijas procesā kopējais koloīdo daļiņu skaits ar laiku nedaudz samazinās, jo veidojas agregāti, kas sastāv no 2 vai 3 primārajām daļiņām, taču koagulāts neizgulsnējas. Šādu koagulāciju, kas noris bez redzamām koloīdā šķīduma izmaiņām, sauc par apslēpto koagulāciju. Potenciālajā barjerai vēl vairāk samazinoties, koagulācijas ātrums, ko raksturo daļiņu skaita maiņa laika vienībā, pieaug. Visbeidzot, kad potenciālā barjera pāriet no atgrūšanās apgabala pievilksnās apgabalā (103. att., līkne 4), sākas ātrā koagulācija, kad ikviena koloīdo daļiņu sadursme beidzas ar daļiņu salīpšanu. Koloīdajā šķīdumā veidojas nogulsnes — koagulāts (norisinās redzamā koagulācija).

Atgrūšanās potenciālā barjera U_{\max} izveidojas, summējoties atgrūšanās un pievilksnās spēkiem, kas darbojas starp koloīdajām daļiņām. Tāpēc visi faktori, kas ietekmē līkņu 1 un 2 raksturu (103. att.), izraisa ne vien U_{\max} izmaiņas, bet izmaina arī maksimuma stāvokli (t. i., attālumu x , kas atbilst U_{\max}).

Ievērojamu U_{\max} samazināšanos novēro gadījumos, kad mainās elektrostatiskās atgrūšanās potenciālā enerģija (t. i., līknes 1 raksturs), ko izraisa elektrolīta pievienošana koloīdajam šķīdumam. Palielinoties jebkura elektrolīta koncentrācijai, norisinās koloīdo daļiņu aptverošā elektriskā dubultslāņa pārkārtošanās — aizvien vairāk pretjonu no difūzās daļas tiek izspiesti elektriskā dubultslāņa adsorbcijas daļā. Elektriskā dubultslāņa difūzās



103. att. Divu vienādi uzlādētu daļiņu savstarpējās iedarbības potenciālā enerģija:

1 — elektrostatiskā atgrūšanās U_e ; 2 — dispersijas pievilksnās U_d ; 3 — savstarpējās iedarbības rezultējošā enerģija U ; 4 — savstarpējās iedarbības rezultējošā enerģija, ja līknes kritums izvēlēts stāvāks; X — attālums starp daļiņām; U_{\max} — disperso daļiņu iedarbības potenciālā barjera.

daļas biezums (100. att., slānis 4) un reizē ar to visa dubultslāņa biezums (100. att., slānis 2) samazinās. Tāpēc elektrostatiskās atgrūšanās potenciālās enerģijas līknes kritums ir daudz stāvāks, nekā to rāda 103. attēla līkne 1. Tā rezultātā atgrūšanās potenciālā barjera U_{\max} samazinās un pārvietojas virzienā, kas atbilst mazākam attālumam starp koloīdajām daļiņām. Kad elektriskā dubultslāņa biezums samazinās līdz adsorbcijas slāņa biezumam (100. att., slānis 3), tad visa disperso daļiņu savstarpējās iedarbības līkne izrādās pievilksnās apgabalā (103. att., līkne 4) un sākas ātra koagulācija. Tāda koloīdu šķīdumu stabilitātes maiņa novērojama, pievienojot jebkuru elektrolītu.

Elektrolītu koagulējošo iedarbību raksturo ar koagulācijas sliekšni, t. i., ar vismazāko elektrolīta koncentrāciju, kas izraisa koagulāciju. Atkarībā no elektrolīta un koloīdā šķīduma dabas koagulācijas sliekšnis mainās robežās no 10^{-5} līdz 0,1 molam uz 1 litru sola. Koagulācijas sliekšni visstiprāk ietekmē elektrolīta koagulējošā jona lādiņš, t. i., tā jona lādiņš, kuram ir pretēja zīme nekā koloīdās daļiņas lādiņam.

Elektrolīta vairāklādiņu pretjoniem raksturīga paaugstināta adsorbcijas spēja salīdzinājumā ar joniem, kuru lādiņš ir viens, un tie iespējams elektriskā dubultslāņa adsorbcijas daļā lielos daudzumos. Tāpēc arī koagulācijas sliekšnis samazinās nevis proporcionāli pretjona lādiņa lielumam, bet gan ievērojami ātrāk.

Par DOF teorijas lielisku apstiprinājumu kļuva B. Derjagina un L. Landaua 1941. gadā izdarītais aprēķins, kas noteica koagulācijas sliekšņu skaitlisko vērtību attiecību elektrolītiem ar dažāda lieluma jonu lādiņiem. Izrādījās, ka koagulācijas sliekšnis ir apgriezti proporcionāls koagulējošā jona lādiņa sestajai pakāpei. Tātad jonu, kuru lādiņi attiecīgi ir viens, divi, trīs un četri, koagulācijas sliekšņu vērtības attiecas kā

$$1: \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 : \left(\frac{1}{4}\right)^6 = 1:0,016:0,0014:0,00024$$

Šīs attiecības ir tuvas elektrolītu koncentrāciju attiecībām, kuras novēroja dažādu hidrosolu koagulācijas procesā. Teikto ilustrē lielumi, kas sakopoti 23. tabulā.

Disperso sistēmu molekulāri adsorbtiņvajai stabilizācijai ir liela nozīme disperso sistēmu stabilitātes nodrošināšanā kā ūdens, tā arī neūdens vidēs. Neūdens vidēs dispersās sistēmas principā ir nestabilākas nekā ūdens vidē. Nēpolārā un ūdeni nesaturošā dispersijas vidē dispersās fāzes daļiņām trūkst elektriskā lādiņa. Tātad stabilizācijas elektriskā faktora te vispār nav, bet starp dispersajām daļiņām darbojas tikai savstarpējās pievilksnās spēki. Šo spēku pavājināšanās, kas izraisa disperso sistēmu stabilizāciju, var notikt, ap koloīdajām daļiņām veidojoties adsorbcijas slāņiem no dispersijas vides molekulu-

lām un tajā izšķīdināto vielu molekulām. Tādi slāņi vājina dispersās fāzes daļiņu savstarpējo pievilksanos un rada mehāniskus šķēršļus to tuvināšanās procesam.

23. tabula

Negatīvi uzlādēta As_2O_3 sola koagulācijas sliekšņi C_A ,
ledarbojoties ar elektrolītiem

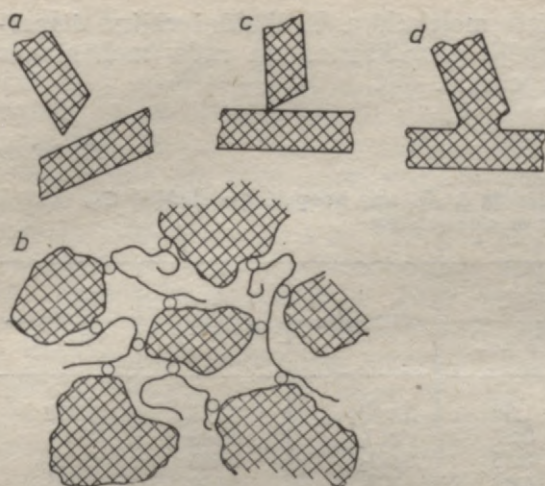
Elektrolīts	C_k (mekv/l)	$\frac{(C_k)_x}{(C_k)_{LiCl}}$	Elektrolīts	C_k (mekv/l)	$\frac{(C_k)_x}{(C_k)_{LiCl}}$
LiCl	58,4	1,00	MgCl ₂	0,717	0,012
NaCl	51,0	0,87	CaCl ₂	0,649	0,011
KCl	49,5	0,85	SrCl ₂	0,635	0,011
KNO ₃	50,0	0,86	AlCl ₃	0,093	0,0016

Disperso sistēmu stabilizācija, dispersajai fāzei solvatējoties ar dispersijas vides molekulām, iespējama kā polārās, tā nepolārās vidēs. Tā, piemēram, mālu un silīcijskābes daļiņu hidratācijai ir būtiska nozīme stabilu mālu suspensiju un silīcijskābes solu iegūšanā ūdens vidē.

Tomēr efektīvāku disperso sistēmu stabilizāciju panāk, pievienojot tām virsmas aktīvas vielas (VAV) un lielmolekulārus savienojumus, kas adsorbējas uz fāzu robežvirsmas. VAV un lielmolekulāro vielu adsorbēcijas slāņiem piemīt elastība un mehāniskā izturība, un tie novērš disperso daļiņu salīpšanu. Tādu cietām vielām līdzīgu, molekulāro adsorbēcijas virsmas slāņu veidošanos P. Rebinders* nosauca par disperso sistēmu **s t r u k t ū r m e h ā n i s k o** stabilizācijas faktoru. Šim stabilizācijas mehānismam ir izšķirošā nozīme, iegūstot maksimāli stabilas, augstas koncentrācijas putas, emulsijas, koloīdus šķīdumus un suspensijas ne tikai neūdens vidē, bet arī ūdens vidē. Dispersiju struktūrmehāniskajai stabilizācijai ūdens vidē lieto sārnu metālu ziepes, olbaltumvielas un cieti, bet neūdens vidēs — sārmezemju metālu ziepes, sveķus un kaučuku. Tādas vielas sauc par **a i z s a r g k o l o i d i e m**.

114. **Struktūru veidošanās dispersās sistēmās. Cietu vielu un dispersu struktūru fizikāli ķīmiskā mehānika.** Kā jau norādīts 105. §, dispersās sistēmas iedala divās lielās grupās — brīvi dispersās jeb nestrukturētās dispersās sistēmās un saistīti dispersās jeb strukturētās sistēmās. Otrās grupas sistēmas veidojas, rodoties

* Pēteris Rebinders (1898—1972) — padomju fizikālķīmiķis, akadēmiķis, Sociālistiskā Darba Varonis, PSRS Valsts prēmiju laureāts, plašas disperso sistēmu fizikālās ķīmijas zinātniskās skolas dibinātājs. Viņa izstrādātās disperso sistēmu īpašību un šo sistēmu rašanās un noārdīšanās procesu vadīšanas metodes jo cieši saistītas ar nozīmīgu tehnisku uzdevumu risināšanu.



104. att. Telpisko disperso struktūru kontaktu veidi: *a* — koagulācijas kontakti ar mazmolekulāra solvāta slāņiem; *b* — koagulācijas kontakti ar lielmolekulāra solvāta slāņiem; *c* — punktveida kontakti; *d* — fāzu kontakti.

kontaktiem starp dispersajām daļiņām. Šo kontaktu īpatnības ir atkarīgas no disperso daļiņu dabas, lieluma, formas un koncentrācijas, kā arī no to sadalījuma pēc izmēra un savstarpējās iedarbības ar dispersijas vidi.

104. attēlā shematiski parādīti iespējamo kontaktu veidi starp daļiņām strukturētās dispersās sistēmās. Izšķir divus pēc īpašībām krasi atšķirīgus telpisko struktūru tipus, kurus P. Rebinders nosauca par koagulācijas un kondensācijas struktūrām. Galvenā šo struktūru atšķirība ir dažāda kontakta starp dispersās fāzes daļiņām. Koagulācijas struktūrās šis kontakts īstenojas vai nu caur ļoti plānu dispersijas vides slāni (104. att. *a*) un punktveida kontaktiem (104. att. *c*), vai arī ar makromolekulu līdzdalību (104. att. *b*). Kondensācijas struktūras izveidojas atsevišķās virsmas vietās (104. att. *d*) dispersās fāzes daļiņu salipšanas, sametināšanās vai saaugšanas rezultātā.

Koagulācijas telpiskās struktūras veidojas no brīvi dispersām sistēmām, kad dispersijas pievilkšanās starp daļiņām ir pārsvarā par elektrostatisko atgrūšanos. Šajā gadījumā daļiņu savstarpējās pievilkšanās summārā enerģija ir salīdzināma ar šo pašu daļiņu Brauna siltumkustības enerģiju.

Koagulācijas savstarpējās iedarbības sākotnējā posmā veidojas divu, triju un reizēm arī ķēdītes veida primāro disperso daļiņu agregāti. Koloīdais šķīdums šajos apstākļos saglabā savu tecēt-

spēju, jo struktūras attīstība vēl nav sasniegusi nepārtraukta tikla veidošanās stadiju. Izveidojas šķīdrumam līdzīga koagulācijas struktūra (tā atbilst apslēptās koagulācijas stadijai, sk. 113. §). Šķīduma plūsmā agregāti noārdās un veidojas no jauna; katram plūsmas ātrumam atbilst savs agregātu līdzsvara lielums, un tāpat arī noteikta pretestība, ko tie izrāda šķīduma plūsmai. Tāpēc telpisko struktūru izveidošanos šķīdumos var konstatēt pēc viskozitātes izmaiņām atkarībā no šķīduma plūsmas ātruma.*

Agregātu tālāka palielināšanās izraisa koagulāta (sedimenta) vai gela izveidošanos (89. att. 294. lpp.). Izveidojas cietai vielai līdzīga telpiska koagulācijas struktūra, kura var būt blīva vai irdena.

Blīva struktūra (89. att. *b*) veidojas, ja dispersās fāzes daļiņas nogulsnes sakārtojas iespējami blīvi, «slīdot» cita gar citu. Ja primārās daļiņas savienojas ķēdītēs, koagulācijas struktūra ir irdena — «arkveida» (89. att. *c*). Gela veidošanos (89. att. *a*) sevišķi labvēlīgi ietekmē dispersās fāzes daļiņas, kurām izstiepta forma, bet, ja daļiņu koncentrācija liela, gelu veidošanās iespējama arī ar sfēriskām daļiņām, ja tām ir tendence veidot ķēdītes.

Tikko iegūti koagulāti daudzos gadījumos var no jauna pāriet sola stāvoklī. Tādu izotermisku pāreju koagulāts → sols sauc par peptizāciju, bet vielas, kas šo procesu izraisa, — par peptizatoriem. Peptizatori stabilizē dispersās sistēmas, un tie var būt gan jonu tipa (elektrolīti), gan molekulāras dabas vielas. Adsorbējoties uz primāro daļiņu virsmām, peptizatori vājina daļiņu savstarpējo iedarbību, bet tas izraisa agregātu sairšanu un koagulāta pāreju sola stāvoklī. Peptizācija bieži novērojama, ja uz filtra ar destilētu ūdeni mazgā tikko iegūtas metālu hidroksīdu un sulfīdu nogulsnes. Mazgājot nogulsnes ar destilētu ūdeni, samazinās elektrolītu koncentrācija, bet tas izraisa elektriskā dubultslāņa izmaiņas — daļa pretjonu no adsorbcijas slāņa pāriet difūzajā slānī, un pieaug koagulāta daļiņu elektrokinētiskais potenciāls. Tā rezultātā hidroksīda vai sulfīda nogulšņu daudzums uz filtra samazinās — peptizējas, izejot caur filtru sola veidā.

Parasti koagulātu peptizēšanās ar laiku samazinās, jo izveidojas punktveida kontakti starp primārajām daļiņām; norisinās koagulācijas struktūru nostiprināšanās. Šādu patvaļīgu koloīdo šķīdumu, koagulātu, recekļu un gelu īpašību maiņu sauc par koloīdu novecošanu. Tās izpausmes veidi ir dispersās fāzes daļiņu agregācija un to skaita un solvatācijas pakāpes samazināšanās (ūdens šķīdumu gadījumā — hidratācijas pakāpes samazināšanās), kā arī fāzu robežvirsmas un adsorbcijas spējas samazināšanās.

* Parastiem šķīdumiem lamināras (slāņainas) tecēšanas apstākļos viskozitāte (iekšējās berzes koeficients) nav atkarīga no šķīduma tecēšanas ātruma.

Koagulācijas struktūrām piemīt noteikts mehānisko īpašību komplekss, ko nosaka plāni dispersijas vides starpslāņi dispersās fāzes daļiņu kontaktu vietās. Disperso daļiņu tīklveida karkasu satur kopā nelieli starpmolekulārie spēki. Tāpēc arī koagulācijas struktūru stiprība ir niecīga.

Izstieptas vai plākšņainas formas daļiņu, kā arī ķēdesveida agregātu veidotajām koagulācijas struktūrām raksturīga tiksotropija (no grieķu valodas vārdiem *tixsis* — sakratišana, *tropos* — pagrieziens, virziens). Tā sauc struktūras apgriezenisku noārdīšanos un pāreju plūstošā stāvoklī mehāniskās iedarbības (sakratišanas) rezultātā un patvaļīgu struktūras atjaunošanos jeb «sacietēšanu» miera stāvoklī. Tiksotropija var izrādīties noderīga īpašība — piemēram, eļļas krāsas, kas mehāniskās iedarbības rezultātā sašķidrinātas, tiksotropās strukturēšanās dēļ nenotek no vertikālām virsmām.

Koagulācijas struktūrām novērojama struktūrviskozitāte, t. i., viskozitātes maiņa no maksimāli lielām vērtībām, kad struktūra vēl nav noārdīta, līdz maksimāli zemām vērtībām, kad struktūra pilnīgi noārdīta un daļiņas orientētas ar savu garāko asi šķidrums plūsmas virzienā. Galējo viskozitātes vērtību starpība var sasniegt $10^8 \dots 10^9$ reizes. Lielas koncentrācijas koagulācijas struktūras (pastas) ir plastiskas, t. i., to deformācija ir neapgriezeniska.

Izžāvējot materiālus, kuriem ir koagulācijas struktūra, koagulācijas kontakti pārvēršas punktveida kontaktos, materiāla izturība strauji pieaug, bet materiāls zaudē plastiskumu. Izžāvētā materiāla (piemēram, papīra masas, mālu, keramikas masas) samitrināšana izraisa materiāla atmieķšķēšanos un izturības samazināšanos.

Daļiņu vājā savstarpējā iedarbība sausās dispersās sistēmās nosaka to puteklveida uzbūvi, kas, piemēram, negatīvi ietekmē mazstrukturētu augšņu auglību. Sliktu augsnes struktūru uzlabo, ievadot augsnē organisko mēslojumu. Tagad augsnes struktūras uzlabošanai lieto arī sintētiskos polimērus, piemēram, poliakrilamīdus, kurus ievada augsnē. Polimēru koncentrācijai augsnē jābūt tādai, lai makromolekulas, kas adsorbējas uz augsnes daļiņām, saistītu vairākas tādas daļiņas vienotā agregātā (104. att. b). Līdzīgā veidā panāk smilšu nostiprināšanu, kā arī ierīko uzlabotus zemesceļus.

Atkarībā no tā, pēc kāda mehānisma veidojas fāzu kontakts starp dispersās fāzes daļiņām (104. att. d), kondensācijas dispersās struktūras iedala divos apakštipos: a) saķepšanas (saaugšanas) struktūras un b) sacietēšanas kristalizācijas struktūras.

Saķepšanas (saaugšanas) kondensācijas struktūras veidojas, ja dispersās daļiņas to saskares punktos sametinās, sakūst, saķep vai salīmējas. Tāda struktūra rodas, termiski apstrādājot koagulācijas struktūras, kad dispersās fāzes daļiņas «sametinās» punktveida kontaktu vietās. Šāda struktūra raksturīga daudziem adsorbentiem (silikagelam, alumogelam), kuri ir visai trausli to irdenās struktūras dēļ.

Disperso daļiņu lielas sablīvētības gadījumā saķepšanas kondensācijas struktūras iegūst lielu izturību un bieži vien arī karstumizturību. Tādas ir metāla un grūti kūstoša metāla oksīda kompozīcijas, piemēram, saķepināts alumīnija pulveris. Uz alumīnija virsmas «uzaudzē» plānu oksīda kārtiņu un

pulveri saķepina zem spiediena. Saķepināta alumīnija pulvera struktūru veido 10...20 nm biezas Al_2O_3 plēvītes karkass, kura šūnīpās ietverti alumīnija graudiņi, kas daļēji saglabā savstarpējos kontaktus. Tādā veidā kondensācijas struktūras ir dispersās fāzes un dispersijas vides nepārtraukti karkasi, kas ievirzīti cits citā, bet nav zaudējuši dispersitāti.

Kondensācijas struktūru var arī iegūt, kondensējot disperso fāzi no pārsātinātiem tvaikiem, šķīdumiem vai kausējumiem. Veidojoties jaunās fāzes aizmetņiem no koncentrētām pārsātinātām sistēmām un tiem augot, var rasties nepārtraukts tīklveida karkass, saaugot un savijoties dispersās fāzes augošajām daļiņām. Ja šīs daļiņas ir kristāli, izveidojušās struktūras sauc par cietēšanas kristalizācijas-kondensācijas struktūrām.

Ar minerālo saistmateriālu (alumīnātsilikātu cements, ģipsis, kaļķi) hidrācijas cietēšanas procesā izveidojušos kristalizācijas struktūru sīku pētīšanu nodarbojušies P. Rebintera skolnieki.

Betona maisījums sastāv no cementa, pildvielām (smiltīm, grants, šķembām) un ūdens. Cementa graudiņi, kas sastāv no kalcija alumīnātiem un kalcija silikātiem, pakāpeniski izšķīst, bet no pārsātinātā šķīduma izdalās mazāk šķīstošie hidratu kristāli. Betona cietēšana ir šo kristālu saaugšana un savīšanās, sasaistot smiltis, granti un šķembas monolitā. Virsmas aktīvu vielu un elektrolītu ievadīšana betona masā, kā arī vibromehānismu lietošana radīja apstākļus jaunas betona izstrādājumu izgatavošanas tehnoloģijas izveidošanai. Tā rezultātā palielinājās betona izstrādājumu izturība un cietība, vienlaikus uzlabojoties ražošanas ekonomiskajiem rādītājiem.

Kondensācijas struktūru elementu sasaistīšanās notiek, veidojoties ķīmiskajām saitēm, un tas nodrošina šo struktūru ievērojamu izturību. Kondensācijas struktūras nav ne tiksotropas, ne arī plastiskas; tās ir elastīgas, trauslas un neapgrīzeniski sagraujamas struktūras atšķirībā no apgrīzeniskajām, tiksotropajām koagulācijas struktūrām.

Zinātnes nozari, kas pēta disperso struktūru un materiālu rašanās, noārdīšanās un deformēšanās fizikālos un ķīmiskos procesus, sauc par cieto ķermeņu un disperso struktūru fizikāli ķīmisko mehāniku. Tā izveidojās mūsu gadsimta vidū kā jauna zinātnes nozare, kas robežojas ar koloīdkīmiju, cieto ķermeņu molekulārfiziku, materiālu mehāniku un to iegūšanas tehnoloģiju, un tās izveidošanā liela nozīme P. Rebintera un viņa skolnieku darbiem. Fizikāli ķīmiskās mehānikas pamatuzdevums ir radīt materiālus ar iepriekš paredzētajām īpašībām un paredzētajiem mērķiem optimāli atbilstošu struktūru. Viens no galvenajiem fizikāli ķīmiskās mehānikas uzdevumiem ir palielināt materiālu izturību. Tā samazinās izstrādājumu masa un palielinās to darbmūžs, samazinās materiālu patēriņš izstrādājuma izgatavošanai un paaugstinās ražošanas ekonomiskā efektivitāte.

Cits fizikāli ķīmiskās mehānikas uzdevums cieši saistīts ar mehānisko tehnoloģiju — metālu, rūdu, stiklu un plastmasu apstrādi, šos materiālus drupinot, spiežot, griežot, velkot utt. Uzdevuma būtība pastāv apstrādes procesos norisošo deformācijas, jaunu virsmu veidošanās un disperģēšanas procesu vadīšanā.

1928. gadā P. Rebinders novēroja, ka akmensāls un kalcīta kristālu stiprība VAV ūdens šķīdumos ir ievērojami mazāka nekā gaisā. Tā tika atklāts cietu

ķermeņu stiprības samazināšanās un deformācijas atvieglošanās adsorbcijas efekts, ko nosauca par «Rebindera efektu».

VAV adsorbcijas rezultātā kristālrežģa defektu vietās (mikroplaišņas, plaisu aizmetņi, graudiņu robežas polikristāliskos materiālos) atvieglojas jebkuru cietu materiālu deformācija un sagraušana. VAV adsorbcija samazina virsmas enerģiju, tādā veidā atvieglojot jaunu virsmu veidošanos materiāla sagraušanas momentā.

Cietu ķermeņu izturības samazināšanās un deformācijas atvieglošanās adsorbcijas efektu plaši izmanto dažādu tehnoloģisko procesu pilnveidošanā. Izmantojot šo efektu, izdevies ievērojami paātrināt urbšanas darbus kalnrūpniecībā, atvieglot metālu apstrādi, tos griežot, spiežot un velkot, iegūt tirākas virsmas slīpēšanas un pulēšanas procesā, radīt augstvērtīgākas ziežvielas, kas atvieglo mašīnu detaļu piestrādi.

Reālo materiālu izturība salīdzinājumā ar ideālu monokristālu izturību ir ievērojami zemāka kristāliskās struktūras defektu dēļ. Ja materiālu disperģētu līdz tik sīkām daļiņām, kuru izmēri būtu samērojami ar attālumiem starp struktūras defektiem, tad tādu sīkdispersu daļiņu izturība tuvos ideālu cietu ķermeņu izturībai. Tā radās ideja par materiālu izturības palielināšanu, tos iepriekš sasmalcinot, bet pēc tam iegūtos sablīvētos dispersos pulverus sametinot vai saķepinot. Pamatojoties uz šo ideju, izstrādātas jaunu materiālu un to izstrādājumu ražošanas tehnoloģijas — pulverveida metalurģija un metālkeramika (625. un 626. lpp.).

Plašas jaunu materiālu radīšanas iespējas paveras, veidojot neorganisko vielu un organisko savienojumu polimēru kompozīcijas. Tādi piemēri ir gumijas, kas sastāv no vulkanizētiem kaučukiem un kvēpiem, kuru masa sasniedz līdz 50% no gumijas masas. Atkarībā no komponentu attiecības un sēra un kvēpu sadalījuma kaučukā var iegūt gumijas ar visai atšķirīgām īpašībām. Sajā piemērā lietderīgi uzsvērt atšķirību starp diviem jēdzieniem — viela un materiāls. Kaučuks, kvēpi, sērs — tās ir vielas, no kurām veido noteiktas struktūras materiālu — gumiju.

XI nodaļa

ŪDEŅRADIS

Ūdeņradi (*hydrogenium*) atklāja XVI gs. pirmajā pusē vācu ārsts un dabaszinātnieks Paracelsus. 1776. gadā G. Kaven-dišs (Anglijā) noteica tā īpašības un norādīja, ar ko ūdeņra-dis atšķiras no citām gāzēm. A. Lavuazjē pirmais ieguva ūdeņradi no ūdens un 1783. gadā pierādīja, ka ūdens ir ūdeņraža un skā-bekļa ķīmisks savienojums.

Ūdeņradim ir trīs izotopi — protijs ^1H , deitērijs ^2H vai D un tritijs ^3H vai T. To masas skaitļi ir 1, 2 un 3. Protijs un deitērijs ir stabili, bet tritijs — radioaktīvs (pussabrukšanas periods 12,5 gadi). Dabā atrodamajos savienojumos deitērija un protija vidējā attiecība ir 1 : 6800 (pēc atomu skaita). Tritijs dabā atro-dams ļoti niecīgos daudzumos.

Ūdeņraža ^1H atoma kodolu veido viens protons. Deitērija un tritijs kodolos vienlaikus ar protonu vēl ir attiecīgi viens un divi neitroni.

Ūdeņraža molekula sastāv no diviem atomiem. Minēsim dažas raksturīgas ūdeņraža atoma un molekulas īpašības.

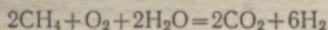
Atoma jonizācijas enerģija (eV)	13,60
Atoma elektrontieksme (eV)	0,75
Relatīvā elektronegativitāte	2,1
Atoma rādiuss (nm)	0,046
Starpkodolu attālums molekulā (nm)	0,0741
Molekulas disociācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ/mol)	436,1

115. Ūdeņradis dabā. Ūdeņraža iegūšana. Uz Zemes ūdeņradis brīvā stāvoklī sastopams tikai niecīgos daudzumos. Dažreiz tas izdalās kopā ar citām gāzēm vulkānu izvirdumos, kā arī no zemes urbumiem, iegūstot naftu. Tomēr savienojumu veidā ūdeņradis ir visai izplatīts. Tas redzams jau no tā, ka ūdeņradis sastāda de-vīto daļu no ūdens masas. Ūdeņradis ir visos augu un dzīvnieku organismos, tāpat tas ietilpst naftas, akmeņogļu, brūnogļu, dabas-gāzu un daudzu minerālu sastāvā. Ūdeņradis sastāda aptuveni 1% no visas Zemes garozas masas, ieskaitot ūdeni un gaisu. Pār-rēķinot procentos, izrādās, ka 17% no visa Zemes garozas atomu kopskaita ir ūdeņraža atomi.*

* Tik liela atšķirība starp abiem lielumiem, kas raksturo ūdeņraža saturu procentos no kopējā atomu skaita un kopējās masas, izskaidrojama ar to, ka ūdeņraža atomi ir daudz vieglāki par citu elementu atomiem, it īpaši par Zemes garozā visvairāk izplatīto elementu — skābekļa un silīcija atomiem.

Udeņradis ir visizplatītākais elements kosmosā. Tas veido aptuveni pusi no Saules un vairuma citu zvaigžņu masas. Udeņradi atrod gāzu miglājos, starpzvaigžņu gāzes sastāvā, tas ietilpst zvaigžņu sastāvā. Zvaigžņu dzilēs noris ūdeņraža atomu kodolu pārvēršanās hēlija atomu kodolos. Šis process noris ar enerģijas izdalīšanos. Daudzām zvaigznēm, to skaitā Saulei, tas ir galvenais enerģijas avots. Procesa ātrums, t. i., ūdeņraža atomu kodolu skaits, kuri pārvēršas hēlija atoma kodolos vienā kubikmetrā vienā sekundē, ir mazs. Tāpēc procesa ātrums un līdz ar to arī enerģijas daudzums, kas laika vienībā izdalās vienā tilpuma vienībā, ir mazs. Tomēr kopējais enerģijas daudzums, ko Saule izstaro, Saules milzīgās masas dēļ ir ļoti liels. Tas atbilst Saules masas samazinājumam aptuveni par 4 miljoniem tonnu vienā sekundē.

Rūpniecībā ūdeņradi visbiežāk iegūst no dabasgāzes. Šo gāzi, kas sastāv galvenokārt no metāna, sajauc ar ūdens tvaiku un skābekli. Karsējot gāzu maisījumu 800...900 °C temperatūrā katalizatora klātienē, noris reakcija, kuru shematiski var attēlot ar šādu vienādojumu:

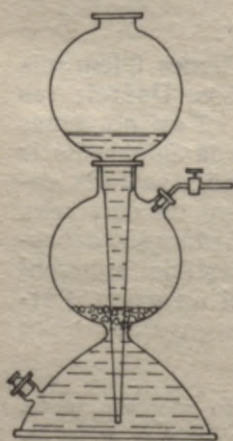


Iegūto gāzu maisījumu sadala. Udeņradi attīra un vai nu izlieto turpat iegūšanās vietā, vai arī transportē zem paaugstināta spiediena tērauda balonos.

Cits svarīgs rūpnieciskas ūdeņraža iegūšanas paņēmieni ir tā izdalīšana no koka gāzes vai naftas pārstrādes gāzēm. Procesu realizē, gāzu maisījumu atdzesējot līdz ļoti zemām temperatūrām, kurās visas gāzes, izņemot ūdeņradi, sašķidrinās.

Laboratorijā ūdeņradi lielāko tiesu iegūst, elektrolizējot NaOH vai KOH ūdens šķīdumus. Šķīdumu koncentrācijas izvēlas tādas, kas atbilst šo šķīdumu maksimālajai elektrovadītspējai (25% NaOH šķīdums un 34% KOH šķīdums). Elektrodus parasti izgatavo no lokšņu niķeļa, jo šis metāls sārmu šķīdumos nekorodē pat tad, ja to lieto par anodu. Vajadzības gadījumā iegūto ūdeņradi attīra no ūdens tvaika un no skābekļa zīmēm. No citām laboratorijas metodēm visizplatītākā ir ūdeņraža iegūšana no sērskābes un sālsskābes šķīdumiem, iedarbojoties uz tiem ar cinku. Šo reakciju parasti realizē Kipa aparātā (105. att.).

116. Udeņraža īpašības un izmantošana. Udeņradis ir gāze bez krāsas un bez smaržas. Temperatūrā, kas zemāka par -240 °C (ūdeņraža kritiskā temperatūra), ūdeņradi zem spiediena var sašķidrināt. Šķidra ūdeņraža viršanas temperatūra normālā atmosfēras spiedienā ir -252,8 °C. Ja šo šķīdumu



105. att. Kipa aparāts.

strauji iztvaicē, rodas ciets ūdeņradis caurspīdīgu kristālu veidā, kuri kūst $-259,2^{\circ}\text{C}$ temperatūrā.

Ūdeņradis ir visvieglākā no visām gāzēm; tas ir 14,5 reizes vieglāks par gaisu. Normālos apstākļos 1 l ūdeņraža masa ir 0,09 g. Ūdenī ūdeņradis šķīst ļoti maz, bet diezgan ievērojamos daudzumos tas šķīst dažos metālos, piemēram, niķelī, pallādijā un platinā.

Ar ūdeņraža šķīdību metālos saistīta tā spēja difundēt caur metāliem. Tā kā ūdeņradis ir visvieglākā gāze, tam piemīt vislielākais difūzijas ātrums, tā molekulas ātrāk par citu gāzu molekulām izplatās citās vielas vidē, kā arī iziet caur dažāda veida šķērssienu. Ūdeņraža difūzijas spēja sevišķi liela ir paaugstinātā spiedienā un augstās temperatūrās. Tāpēc darbs ar ūdeņradi šādos apstākļos saistīts ar ievērojamām grūtībām.

Ūdeņraža difūzija tēraudā augstās temperatūrās var izraisīt tērauda ūdeņraža koroziju. Šis īpašais korozijas veids izpaužas tādejādi, ka ūdeņradis reaģē ar tērauda sastāvā esošo oglekli; tā rezultātā ogleklis pārvēršas par ogļūdeņražiem (visbiežāk par metānu), bet tas krasi pasliktina tērauda īpašības.

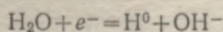
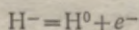
Ūdeņraža ķīmiskās īpašības nosaka ūdeņraža atomu spēja atdot savu vienīgo elektronu un pārvērsties pozitīvi lādētos jonus. Sajā apstākļī izpaužas ūdeņraža atoma īpatnība, kas to atšķir no visu pārējo elementu atomiem, — ūdeņradim starp valences elektronu un kodolu nav neviena elektrona. Ūdeņraža jons, kas izveidojas, ūdeņraža atomam atdodot elektronu, ir protons, kura izmēri par vairākām kārtām mazāki nekā visu pārējo elementu katjonu izmēri. Tāpēc protona polarizējošā darbība ir ļoti liela, un tā rezultātā ūdeņradis nespēj veidot jonu tipa savienojumus, kuros tas varētu būt katjona veidā. Ūdeņraža savienojumi pat ar visaktīvākajiem nemetāliem, piemēram, ar fluoru, ir vielas ar polāro kovalento saiti.

Ūdeņraža atoms spēj ne tikai atdot, bet arī pievienot vienu elektronu. Tādā gadījumā veidojas negatīvi lādēts ūdeņraža jons ar hēlija atoma elektronu apvalku. Šādu jonu veidā ūdeņradis ir savienojumos ar dažiem aktīvākajiem metāliem. Tādejādi ūdeņradim ir divējāda ķīmiskā daba, un tas uzrāda kā oksidētāja, tā arī reducētāja īpašības. Lielākajā vairumā reakciju tas darbojas kā reducētājs, veidojot savienojumus, kuros tā oksidēšanas pakāpe ir $+1$. Taču reakcijās ar aktīviem metāliem ūdeņradis darbojas kā oksidētājs, un šādos gadījumos oksidēšanas pakāpe ir -1 .

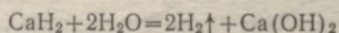
Tādejādi, atdodot vienu elektronu, ūdeņradis izturas līdzīgi periodiskās sistēmas pirmās grupas metāliem, bet, elektronu pievienojot, — līdzīgi septītās grupas nemetāliem. Tāpēc arī ūdeņradi periodiskajā sistēmā parasti novieto vai nu pirmajā grupā un tajā pašā laikā iekavās septītajā grupā, vai arī septītajā grupā un vienlaikus iekavās pirmajā grupā.

Ūdeņraža savienojumus ar metāliem sauc par hidrīdiem. Sārmu un sārmzemju metālu hidrīdi ir sāļi, t. i., ķīmiskā saite

starp metālu un ūdeņradi ir jonu saite. Tie ir baltas kristāliskas vielas. Visi hidrīdi ir nestabili un sildot sadalās par metālu un ūdeņradi. Iedarbojoties uz hidrīdiem ar ūdeni, norisinās oksidēšanās-reducēšanās reakcija, kurā hidrīdjons H^- ir reducētājs, bet ūdens sastāvā esošais ūdeņradis — oksidētājs:



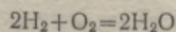
Reakcijas rezultātā veidojas ūdeņradis un bāze. Piemēram, kalcija hidrīds ar ūdeni reaģē saskaņā ar šādu vienādojumu:



So reakciju izmantoniecīgu mitruma daudzumu noteikšanai un atdalīšanai.

Reizē ar sāļu tipa hidrīdiem pazīstami arī metālu tipa hidrīdi un polimērie hidrīdi. Pēc ķīmiskās saites rakstura metālu tipa hidrīdi maz atšķiras no metāliem. Tiem piemīt ievērojama elektrovadītspēja un metālisks spīdums, bet tie ir ļoti trausli. Pie šīs hidrīdu grupas pieskaitāmi titāna, vanādijs un hroma hidrīdi. Polimērajos hidrīdos, piemēram, cinka un alumīnija hidrīdos, metāla atomi saistīti cits ar citu ar ūdeņraža «tiltiņiem» līdzīgi tam, kā tas ir borūdeņražu molekulās (599. lpp.).

Ja no šauras spraugas izplūstošai ūdeņraža straumei tuvina aizdegtu sērkokociņu, tad ūdeņradis aizdegas un deg ar nespožu liesmu, veidojot ūdeni:



Ja aizdedzina maisījumu, kas satur 2 tilpumus ūdeņraža un 1 tilpumu skābekļa, gāzu savienošanās notiek gandrīz momentāni visā maisījuma masā, izraisot spēcīgu eksploziju. Tāpēc šādu maisījumu sauc par *sprāgstošo gāzi*. Šīs reakcijas standartentalpija, rēķinot uz 1 molu iegūtā šķidrā ūdens, ir vienāda ar $-285,8$ kJ, bet, rēķinot uz 1 molu ūdens tvaika, tā ir $-241,8$ kJ. Tātad ūdeņraža degšanas procesā izdalās liels siltuma daudzums. Ūdeņraža liesmas temperatūra var sasniegt $2800^\circ C$. Ūdeņraža-skābekļa liesmu lieto metināšanai un metālu griešanai, kā arī grūti kūstošu metālu kausēšanai.

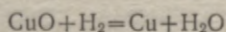
Zemā temperatūrā ūdeņradis ar skābekli praktiski nereaģē. Ja abas gāzes sajauc un maisījumam ļauj stāvēt, tad arī pēc vairākiem gadiem tajā nevar konstatēt ūdens zīmes. Ja turpretī ūdeņraža un skābekļa maisījumu aizkausētā traukā tur $300^\circ C$ temperatūrā, tad jau pēc dažām dienām ir radies neliels ūdens. $500^\circ C$ temperatūrā ūdeņradis ar skābekli savienojas pilnīgi jau dažu stundu laikā, bet, ja maisījumu uzkausē līdz $700^\circ C$, notiek strauja temperatūras celšanās un reakcija norisinās praktiski momentāni. Tāpēc, lai izraisītu maisījuma eksploziju, tas kaut vai vienā vietā jāsakarsē līdz $700^\circ C$ temperatūrai.

Ūdeņraža un skābekļa savstarpējās iedarbības mazo ātrumu zemā temperatūrā nosaka šīs reakcijas lielā aktivācijas enerģija. Ūdeņraža un skābekļa molekulas ir ļoti stabilas; jebkura sadursme starp tām istabas temperatūrā ir neefektīva. Tikai paaugstinātā temperatūrā, kad sadūrušos molekulu kinētiskā enerģija ir liela, dažas molekulu sadursmes kļūst efektīvas un izveidojas aktīvie centri.

Katalizatora lietošana var ūdeņraža un skābekļa savstarpējās iedarbības ātrumu ievērojami palielināt. Piemēram, ievietojam gabaliņu platinēta azbesta (t. i., azbesta, kas pārklāts ar sīki sasmalcinātu platīnu) ūdeņraža un skābekļa maisījumā. Gāzu savstarpējā iedarbība tik ļoti paātrinās, ka pēc īsa brīža notiek sprādziens.

Atgādināsim, ka ūdeņraža un skābekļa iedarbība ir ķēdes reakcija, kas noris pēc sazarotā mehānisma (sk. 62. §).

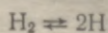
Augstā temperatūrā ūdeņradis var atņemt skābekli daudziem savienojumiem, to skaitā vairumam metālu oksīdu. Piemēram, laižot ūdeņradi pār nokaitētu vara (II) oksīdu, varš reducējas:



Tāpēc ūdeņradi izmanto metalurģijā dažu krāsaino metālu reducēšanai no to oksīdiem. Visplašāk ūdeņradi izmanto ķīmiskajā rūpniecībā hlorūdeņraža sintēzei (sk. 121. §) un slāpekļskābes un minerālmēsļu ražošanai nepieciešamā amonjaka sintēzei (sk. 138. §). Ūdeņradi izmanto arī metilspirta (sk. 169. §) un citu organisko savienojumu iegūšanai, kā arī tauku (464. lpp.), ogļu un naftas hidrogenizācijai.* Hidrogenējot ogles un naftu, daudzus mazvērtīgus ūdeņradi maz saturošus kurināmā veidus pārvērš par augstvērtīgu kurināmo.

Ūdeņradi lieto arī lieljaudas elektroenerģijas ģeneratoru dzesēšanai, bet tā izotopus izmanto atomenerģijas iegūšanai (sk. 109. lpp. un 204. lpp.).

Atomārais ūdeņradis. Augstā temperatūrā ūdeņraža molekulas disociē atomos:

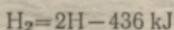


So reakciju iespējams realizēt, piemēram, nokvēlinot ar strāvu volframa stieplīti stipri retinātā ūdeņraža atmosfērā. Reakcija ir apgriezeniska un, jo augstāka ir temperatūra, jo stiprāk reakcijas līdzsvars novirzīts pa labi. 2000 °C temperatūrā disociācijas pakāpe (t. i., disociējušo molekulu skaita attiecība pret kopējo ūdeņraža molekulu skaitu, kas izteikta procentos) ir tikai 0,1%; 3000 °C temperatūrā — 9%; 4000 °C temperatūrā — 62,5%; 5000 °C temperatūrā — 94,7% (visi lielumi attiecas uz gadījumu, kad spiediens sistēmā vienāds ar normālu atmosfēras spiedienu).

* Hidrogenizācijas procesa pamatā ir ūdeņraža pievienošana izejvielu molekulām.

Atomāro ūdeņradi iegūst arī, pakļaujot klusajai elektriskajai izlādei molekulāro ūdeņradi, kas atrodas aptuveni 70 Pa spiedienā. Šādos apstākļos iegūtie ūdeņraža atomi molekulās uzreiz neapvienojas, tāpēc iespējams izpētīt to īpašības.

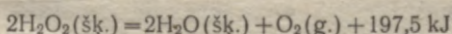
Sadalot ūdeņradi atomos, patērē lielu siltuma daudzumu:



No iepriekš teiktā viegli saprotams, ka ūdeņraža atomi ir daudz aktīvāki par tā molekulām. Lai molekulārais ūdeņradis varētu reaģēt, tā molekulām vispirms jāsadalās atomos, bet tam vajadzīgs liels enerģijas patēriņš. Reaģējot atomārajam ūdeņradim, šāda enerģijas patēriņa nav.

Patiesi, atomārais ūdeņradis jau istabas temperatūrā reducē daudzu metālu oksīdus, tas tieši savienojas ar sēru, slāpekli un fosforu, bet ar skābekli veido ūdeņraža peroksīdu.

117. Ūdeņraža peroksīds H_2O_2 . Ūdeņraža peroksīds ir bezkrāsains sīrupveida šķidrums, kura blīvums $1,45 \text{ g/cm}^3$, tā sasaldēšanas temperatūra $-0,48^\circ\text{C}$. Tā ir ļoti nestabila viela, kas var sadalīties ar sprādzienu, veidojot ūdeni un skābekli, turklāt reakcijā izdalās liels siltuma daudzums:



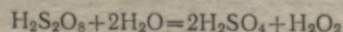
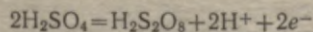
Ūdeņraža peroksīda ūdens šķīdumi ir ievērojami stabilāki; vēsā vietā tie var saglabāties samērā ilgi. Pārdošanā esošo 30% H_2O_2 šķīdumu sauc par *perhidrolu*. Tā sastāvā, tāpat kā citu koncentrētu ūdeņraža peroksīda šķīdumu sastāvā, ietilpst arī stabilizējošās piedevas.

Ūdeņraža peroksīda sadalīšanos paātrina katalizatori. Ja, piemēram, ūdeņraža peroksīda šķīdumā iemet nelielu daudzumu mangāna (IV) oksīda MnO_2 , notiek ļoti strauja reakcija un izdalās skābeklis. Ūdeņraža peroksīda sadalīšanos veicina tādi katalizatori kā varš, dzelzs, mangāns, kā arī šo metālu joni. Jau nelielas šo metālu zīmes var izraisīt H_2O_2 sadalīšanos.

Ūdeņraža peroksīds veidojas kā ūdeņraža degšanas starpprodukts, kas ūdeņraža liesmas augstās temperatūras dēļ tūlīt sadalās par ūdeni un skābekli. Ja turpretī ūdeņraža liesmu novirza pret ledus gabalu, tad iegūtajā ūdenī var konstatēt ūdeņraža peroksīda zīmes.

Ūdeņraža peroksīds rodas arī, atomārajam ūdeņradim reaģējot ar skābekli.

Rūpniecībā ūdeņraža peroksīdu galvenokārt iegūst ar elektrokīmiskajām metodēm, piemēram, anodiski oksidējot sērskābes vai amonija hidrogēnsulfāta šķīdumus un pēc tam hidrolizējot iegūto peroksisērskābi $H_2S_2O_8$ (sk. 132. §). Norisošos procesus var attēlot ar šādu shēmu:

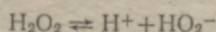


Ūdeņraža peroksīda molekulā ūdeņraža atomi ar skābekļa atomiem saistīti ar kovalentām saitēm, bet skābekļa atomi saistīti arī savā starpā ar vienkāršo saiti. Ūdeņraža peroksīda molekulas uzbūvi var attēlot ar šādu struktūrformulu: H—O—O—H.

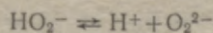
H₂O₂ molekula ir stipri polāra ($\mu=2,13D$), kā tas izriet no molekulas telpiskās struktūras (106. att.).

Ūdeņraža peroksīda molekulā saites starp ūdeņraža un skābekļa atomiem ir polāras (kopīgie elektroni novirzīti tuvāk skābekļa atomiem).

Tāpēc ūdens šķīdumā polāro ūdens molekulu ietekmē ūdeņraža peroksīds var atšķelt ūdeņraža jonus, t. i., tam piemīt skābes īpašības. Ūdeņraža peroksīds ir ļoti vāja divvērtīga skābe ($K_1=2,6 \cdot 10^{-12}$), kas ūdens šķīdumā, kaut arī nedaudz, disociē jonus:

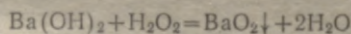


Disociācijas otrā stadija

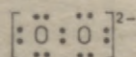


praktiski nenorisinās. To aizkavē ūdens klātie, jo ūdens ir viela, kas disociē, veidojot daudz vairāk ūdeņraža jonu nekā ūdeņraža peroksīds. Tomēr tad, ja ūdeņraža jonus saista (piemēram, ievada šķīdumā sārmu), noris arī ūdeņraža peroksīda disociācijas otrā stadija.

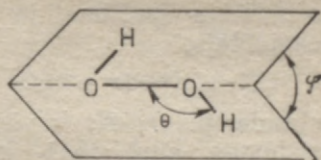
Ūdeņraža peroksīds tieši reaģē ar dažām bāzēm, veidojot sāļus. Tā, ūdeņraža peroksīdam reaģējot ar bārija hidroksīda ūdens šķīdumu, izgulsnējas ūdeņraža peroksīda bārija sāls:



Ūdeņraža peroksīda sāļus sauc par peroksīdiem. Tie sastāv no pozitīvi lādētiem metāla joniem un negatīvi lādēta O₂²⁻ jona, kura elektronstruktūru var attēlot ar šādu shēmu:



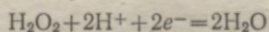
Skābekļa oksidēšanas pakāpe ūdeņraža peroksīdā ir -1, t. i., tā atrodas vidū starp skābekļa oksidēšanas pakāpi ūdenī (-2) un molekulārā skābeklī (0). Tāpēc ūdeņraža peroksīdam piemīt kā oksidētāja, tā arī reducētāja īpašības, t. i., tas uzrāda oksidētāja-reducētāja dualismu. Tomēr spīgtāk ūdeņraža peroksīdam izteiktas



106. att. H₂O₂ molekulas uzbūves shēma.

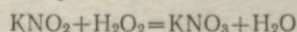
Leņķis θ maz atšķiras no 100°,
leņķis ϕ maz atšķiras no 95°.
Saišu garumi: O—H 0,097 nm,
O—O 0,149 nm.

oksidētāja īpašības, jo elektroķīmiskās sistēmas, kurā H_2O_2 ir oksidētājs,

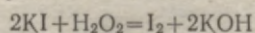


standartpotenciāls ir vienāds ar 1,776 V, turpretī elektroķīmiskās sistēmas, kurā H_2O_2 ir reducētājs, standartpotenciāls ir tikai 0,682 V. Citiem vārdiem, ūdeņraža peroksīds spēj oksidēt vielas, kuru φ^0 vērtība nepārsniedz 1,776 V, bet reducēt tas spēj tikai tādas vielas, kuru φ^0 ir lielāks par 0,682 V. Kā redzams 19. tabulā (272. lpp.), pirmā vielu grupa ir ievērojami lielāka nekā otrā.

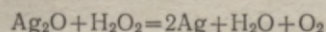
Par reakciju piemēriem, kurās H_2O_2 ir oksidētājs, var izmantot kālija nitrāta oksidēšanu



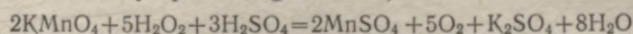
un joda izdalīšanu no kālija jodīda



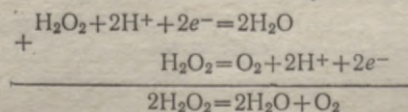
Ūdeņraža peroksīda reducējošās spējas ilustrē tā reakcijas ar sudraba (I) oksīdu



kā arī ar kālija permanganāta šķīdumu skābā vidē



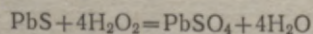
Ja saskaita vienādojumus, kas atbilst ūdeņraža peroksīda oksidēšanai un reducēšanai, iegūst ūdeņraža peroksīda pašoksidēšanās-pašreducēšanās reakcijas vienādojumu:



Tas ir ūdeņraža peroksīda sadalīšanās procesa vienādojums, par kuru runāts jau iepriekš.

Ūdeņraža peroksīda izmantošana saistīta ar tā oksidējošām īpašībām un tā reducēšanās produkta H_2O nekaitīgumu. Ūdeņraža peroksīdu lieto audumu un kažokādu balināšanai, medicīnā par dezinficējošu līdzekli (3% šķīdumu), pārtikas rūpniecībā produktu konservēšanai, lauksaimniecībā sēklu kodināšanai, kā arī daudzu organisko savienojumu, polimēru un poraino materiālu ražošanas procesā. Par spēcīgu oksidētāju ūdeņraža peroksīdu izmanto raķešu tehnikā.

Ūdeņraža peroksīdu lieto arī vecu gleznu restaurēšanai, kuras gleznotas ar eļļas krāsām un laika gaitā nomelnējušas, jo krāsu sastāvā ietilpstošais svina baltais gaisā esošo sērūdeņraža zīmju iedarbībā pārvērties par melno svina(II) sulfīdu. Apstrādājot tādas gleznas ar ūdeņraža peroksīdu, svina(II) sulfīds oksidējas par balto svina(II) sulfātu:



HALOGĒNI

Par halogēniem sauc elementus *fluoru* (*fluorum*), *hloru* (*chlorum*), *bromu* (*bromum*), *jodu* (*jodum*) un *astatu* (*astatine*), kas atrodas periodiskās sistēmas septītajā grupā un veido tās galveno apakšgrupu. Savu nosaukumu, kas burtiskā tulkojumā nozīmē «sāļraži», šie elementi dabūjuši tāpēc, ka tie spēj reaģēt ar metāliem, veidojot tipiskus sāļus, piemēram, nātrija hlorīdu NaCl.

Ārējā elektronu čaulā halogēnu atomiem ir septiņi elektroni — divi atrodas *s* orbitālēs, bet pieci — *p* orbitālēs (ns^2np^5). Halogēniem piemīt ievērojama elektrontieksme (24. tab.) — to atomi viegli pievieno elektronu, veidojot negatīvus jonus, kuru lādiņš ir

24. tabula

Halogēnu īpašības*

	Fluors	Hlors	Broms	Jods	Astats
Atoma ārējās elektronu čaulas uzbūve	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Atoma jonizācijas enerģija (eV)	17,42	13,01	11,84	10,45	~ 9,2
Atoma elektrontieksme (eV)	3,45	3,61	3,37	3,08	~ 2,8
Relatīvā elektronegativitāte	4,0	3,0	2,8	2,6	~ 2,2
Atoma rādiuss (nm)	0,064	0,099	0,114	0,133	...
Jona E ⁻ rādiuss (nm)	0,133	0,181	0,196	0,220	0,23
Starpkodolu attālums E ₂ molekulā (nm)	0,142	0,199	0,228	0,267	...
E ₂ molekulas disociācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ/mol)	159	243	192	151	109
Fizikālais stāvoklis parastajos apstākļos	Bāli zaļgana gāze	Zaļgan-dzeltēna gāze	Sarkanbrūns šķidrums	Melnvioleti kristāli	Zili melni kristāli
Kušanas temperatūra (°C)	-219,6	-101,0	-7,3	113,6	227
Viršanas temperatūra (°C)	-188,1	-34,1	59,2	185,5	317
E ₂ molekulas termiskās disociācijas pakāpe					
1000 K temperatūrā	0,043	0,00035	0,0023	0,28	...
2000 K temperatūrā	0,99	0,37	0,72	0,89	...

* Šeit un turpmāk ar simbolu E apzīmēts aplūkojamā elementa atoms.

viens un kuriem ir attiecīgām cēlgāzēm atbilstoša elektronstruktūra (ns^2np^6). Tieksme pievienot elektronus raksturo halogēnus kā tipiskus nemetālus. Ārējās elektronu čaulas analogiskā struktūra nosaka halogēnu lielo savstarpējo līdzību, kas izpaužas gan to ķīmiskajās īpašībās, gan arī to veidoto savienojumu tipos un īpašībās. Tomēr, kā redzams no halogēnu īpašību salīdzinājuma, starp tiem ir arī būtiskas atšķirības.

24. tabulā uzrādītas dažas halogēnu atomu un halogēnu veidoto vienkāršo vielu īpašības.

Rindā F—At, palielinoties elementa kārtas skaitlim, palielinās atomu rādiusi, samazinās elektronegativitāte, pavājinās elementu nemetālu īpašības un oksidējošās spējas.

Atšķirībā no citiem halogēniem fluoram savienojumos vienmēr ir viena un tā pati oksidēšanas pakāpe -1 , jo no visiem elementiem tam ir vislielākā elektronegativitāte. Pārējo halogēnu oksidēšanas pakāpes mainās robežās no -1 līdz $+7$.

Visos savienojumos halogēnu oksidēšanas pakāpe ir nepārskaitlis; izņēmums ir daži oksīdi, kuri aplūkoti tālāk. Šo likumsakarību nosaka secīga sapāroto elektronu ierosināšanas iespēja Cl, Br, I un At atomu d apakšlīmenī; tā rezultātā elektronu skaits, kuri piedalās kovalento saišu veidošanā, palielinās līdz 3, 5 vai 7 (sk. shēmu 124. lpp.).

118. Halogēni dabā. Halogēnu fizikālās īpašības. Lielās ķīmiskās aktivitātes dēļ halogēni dabā sastopami tikai savienojumos, galvenokārt halogēnūdeņražu skābju sāļu veidā.

Fluors dabā visbiežāk sastopams minerāla *fluorīta* (kaušņu špats) CaF_2 veidā, kurš savu nosaukumu dabūjis no tā, ka to piemaisa dzelzs rūdām, lai čuguna kausēšanas procesā izveidotos viegli kūstoši sārņi. Fluors ir arī minerālos *kriolītā* Na_3AlF_6 un *fluorapatītā* $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

Svarīgākais dabā atrodamais hlora savienojums ir nātrijs hlorīds (vārāmais sāls) NaCl , kurš ir pamatizejviela citu hlora savienojumu iegūšanai. Galvenais nātrijs hlorīda daudzums atrodas jūru un okeānu ūdeņos. Arī daudzu ezeru ūdeņos ir izšķīduši lieli daudzumi NaCl , piemēram, Padomju Savienībā tādi ir Eltona un Baskunčaka ezeri. Zemes garozā nātrijs hlorīds sastopams cietā veidā, kur tas vietām veido biezu akmeņsāls slāņus. Dabā izplatīti arī citi hlora savienojumi, piemēram, kālija hlorīds minerālu *karnalīta* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ un *silvīna* KCl veidā.

Aptuveni 0,6 MPa spiedienā hlors jau istabas temperatūrā sašķīdriņās. Sašķīdriņātū hlora parasti uzglabā un transportē tērauda balonos vai cisternās.

Līdzīgi hloram, arī broms dabā atrodams galvenokārt kālija, nātrijs un magnijs sāļu veidā. Metālu bromīdus satur jūras ūdens, kā arī dažu ezeru un apakšzemes urbumu ūdeņi. Mūsu zemē rūpnieciska nozīme ir to urbumu ūdeņiem, kuros broms saturis ir 170...700 mg/l.

Arī joda savienojumi ir jūras ūdenī, bet tik mazos daudzumos, ka tiešā joda izdalīšana no jūras ūdens praktiski nav iespējama. Taču ir daži ūdensaugi, kas jodu uzkrāj savos audos. Šo ūdensaugu pelni noder par izejvielu joda iegūšanai. Ievērojamus joda daudzumus (10...50 mg/l) satur apakšzemes urbumu ūdeņi. Sāļu — kālija jodāta KIO_3 un kālija perjodāta KIO_4 — veidā jodu atrod iegulās kopā ar nātrija nitrātu (salpetri) Čīlē un Bolīvijā.

Istabas temperatūrā jods ir tumšvioleto kristāliska viela ar vāju spīdumu. Sildot atmosfēras spiedienā, jods sublimējas un pārvēršas violetos tvaikos. Ja joda tvaikus atdzesē, tie uzreiz kristalizējas, neveidojot šķidro fāzi. To izmanto praksē joda attīrīšanai no negaistošiem savienojumiem.

Pats smagākais halogēns ir astats, kas dabā praktiski nav sastopams. To iegūst mākslīgās kodolreakcijās. Visstabilākā astata izotopa ^{210}At pussabrukšanas periods ir 8,3 stundas. Niecīgi astata daudzumi konstatēti urāna un torija dabiskās radioaktīvās sabrukšanas produktos.

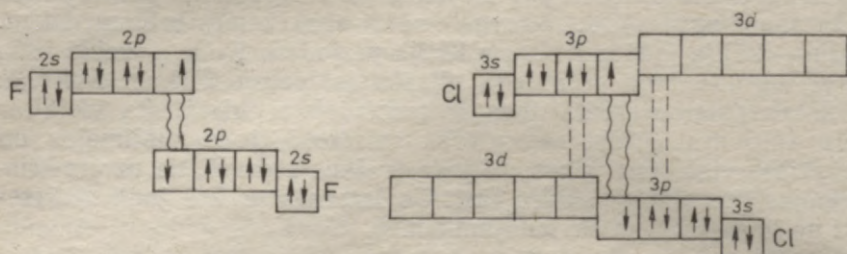
Visiem halogēniem ir ļoti asa smaka. Ieelpojot pat nelielus daudzumus halogēnu, tiek stipri kairināti elpošanas orgāni un rodas gļotādas iekaisumi. *Lielāki halogēnu daudzumi var izraisīt smagu saindēšanos.*

Halogēnu atomu veidotās vienkāršo vielu molekulas sastāv no diviem atomiem. Rindā $F-Cl-Br-I-At$ pieaugot atoma rādiusam, palielinās molekulas polarizējamība. Tā rezultātā pastiprinās starpmolekulārā dispersijas mijiedarbība, kas nosaka halogēna kušanas un viršanas temperatūras paaugstināšanos.

Rindā $Cl_2-Br_2-I_2$ saites stiprums starp atomiem molekulā pakāpeniski samazinās. To apstiprina E_2 molekulu disociācijas entalpijas samazināšanās (24. tab.). Cēlonis tam ir šāds. Palielinoties savstarpēji iedarbojošos atomu ārējo elektronu mākoņu izmēram, to pārklāšanās pakāpe samazinās, bet pārklāšanās apgabals novietojas aizvien tālāk no atomu kodoliem. Tāpēc, pārejot no hlora uz bromu un tālāk uz jodu, samazinās pievilkšanās starp halogēnu atomu kodoliem un elektronu mākoņu pārklāšanās vietām. Turklāt rindā $Cl-Br-I$ pieaug elektronu starpslaņu skaits, kuri ekranē kodolu. Arī tas vājina atomu kodolu un pārklāšanās apgabalu savstarpējo iedarbību.

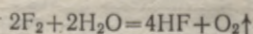
Saites stipruma samazināšanās halogēnu molekulās izpaužas tādējādi, ka samazinās molekulu termiskā stabilitāte. Kā redzams no 24. tabulas datiem, vienā un tajā pašā temperatūrā molekulu termiskās disociācijas pakāpe palielinās, pārejot no Cl_2 uz Br_2 un I_2 . Tomēr no šiem pašiem datiem arī izriet, ka fluors neiekļaujas šajā vispārīgajā likumsakarībā — saites stiprums starp atomiem fluora molekulā ir mazāks, bet molekulas termiskās disociācijas pakāpe ir augstāka nekā hloram. Tādas anomālas fluora īpašības izskaidrojamas ar to, ka fluora atoma ārējā elektronu čaulā nav *d* apakšlīmeņa. Hlora un citu halogēnu molekulās ir brīvas

d orbitāles, tāpēc starp atomiem pastāv vēl papildu donoraakceptorā mijiedarbība, kas saiti padara stiprāku. Tas redzams šādā shēmā:



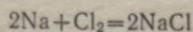
Halogēni samērā maz šķīst ūdenī. Vienā tilpumā ūdens istabas temperatūrā izšķīst aptuveni 2,5 tilpumi hlora. Šo šķīdumu sauc par hlorūdeni. Laižot hloru ūdenī, kas atdesēts līdz 0°C temperatūrai, no šķīduma izdalās zaļgandzelteni klatrātu tipa savienojuma $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kristāli. Broma šķīdība ūdenī 20°C temperatūrā ir aptuveni 3,5 g, bet joda šķīdība — tikai 0,02 g 100 gramos ūdens.

Floru ūdenī nevar izšķīdināt, jo tas ūdeni enerģiski sadala:



Daudz labāk nekā ūdenī broms un jods šķīst organiskajos šķīdinātājos* — sērogleklī, etilspirtā, dietilēterī, hloroformā un benzolā. To izmanto broma un joda izvilksšanai no ūdens šķīdumiem. Ja, piemēram, krata joda ūdens šķīdumu kopā ar nelielu daudzumu sēroglekļa (tas nejauca ar ūdeni), tad gandrīz viss jods no ūdens pāriet sērogleklī, nokrāsojot to violetā krāsā.

119. Halogēnu ķīmiskās īpašības. Brīvi halogēni ir ķīmiski ārkārtīgi aktīvi elementi. Tie reaģē gandrīz ar visām vienkāršām vielām. It sevišķi enerģiski noris halogēnu savienošanās reakcijas ar metāliem, izdaloties lieliem siltuma daudzumiem. Tā, piemēram, izkausēts metāliskais nātrijs, nonākot hlora atmosfērā, sadeg ar apžilbinošu uzliesmojumu, un uz trauka sienām rodas balta nātrija hlorīda kārtiņa:

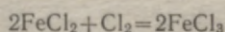


Varš, dzelzs, alva un daudzi citi metāli sadeg hlorā, veidojot atbilstošus sāļus. Līdzīgā veidā ar metāliem reaģē arī broms un jods. Visos šajos gadījumos metāla atomi atdod elektronus, t. i., tie oksidējas, bet halogēna atomi elektronus pievieno, t. i., tie reducējas. Šī spēja pievienot elektronus, kas halogēniem krasi izteikta, ir halogēnu raksturīga ķīmiskā īpašība. Tātad halogēni ir ļoti spēcīgi oksidētāji.

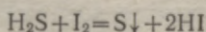
* Fluors un hlors ar daudziem organiskajiem šķīdinātājiem intensīvi reaģē.

Halogēnu oksidējošās īpašības tāpat izpaužas arī reakcijās ar saliktām vielām. Minēsim dažus piemērus.

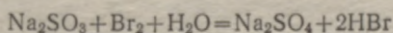
1. Laižot hloru caur dzelzs(II) hlorīda šķīdumu, tas oksidējas un pārvēršas par dzelzs(III) hlorīdu (šķīdums maina krāsu no bāli zaļas uz dzeltenu):



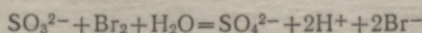
2. Ja dzeltenīgajam joda ūdens šķīdumam pievieno sērūdeņraža ūdeni (H_2S šķīdumu ūdenī), šķīdums atkrāsojas un kļūst duļķains, jo reakcijā izdalās sērs:



3. Broma ūdens šķīdumam reaģējot ar nātrija sulfīta Na_2SO_3 šķīdumu, šķīdums atkrāsojas, jo broms oksidē nātrija sulfītu par nātrija sulfātu, bet pats reducējas, pārvēršoties bezkrāsainā bromūdeņradī. Reakcijā piedalās ūdens molekula, un to izsaka vienādojums

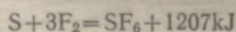
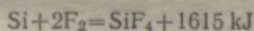
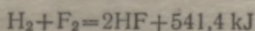


vai jonu vienādojums:

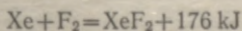


Fluora ķīmiskā aktivitāte ir ārkārtīgi liela. Pēc akadēmiķa A. Fersmaņa gleznainā salīdzinājuma, fluors ir «visu saēdošs». Sārmu metāli, svins un dzelzs fluora atmosfērā aizdegas jau istabas temperatūrā. Ar dažiem citiem metāliem (Cu, Ni) fluors aukstumā nereaģē, jo uz to virsmas veidojas fluorīdu aizsargkārtiņa. Turpretī sildot, fluors reaģē ar visiem metāliem — arī ar zeltu un platīnu.

Ar daudziem nemetāliem (ūdeņradi, jodu, bromu, sēru, fosforu, arsēnu, antimonu, oglekli, silīciju, boru) fluors reaģē aukstumā. Reakcija noris ar sprādzienu vai uzliesmojumu:

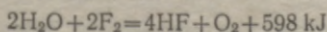
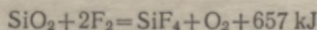


Karsējot fluors reaģē ar hloru, kriptonu un ksenonu, piemēram:



Tieši fluors nereaģē vienīgi ar skābekli, slāpekli un oglekli (dimanta veidā).

Ļoti enerģiski fluors reaģē ar saliktām vielām. Fluora atmosfērā deg tādas stabilas vielas kā stikls (stikla vates veidā) un ūdens tvaiks:



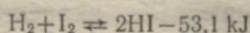
Interesanti atzīmēt, ka viens no degšanas produktiem ir skābeklis.

Brīva hlora ķīmiskā aktivitāte arī ir ļoti liela, kaut gan mazāka nekā fluoram. Hlors tieši reaģē ar visām vienkāršām vielām, izņemums ir skābeklis, slāpeklis un cēlgāzes. Tādi nemetāli kā fosfors, arsēns, antimons un silīcijs reaģē ar hloru jau zemās temperatūrās, un šajās reakcijās izdalās lieli siltuma daudzumi. Ļoti strauji hlors reaģē ar aktīviem metāliem — nātriju, kāliju, magniju u. c.

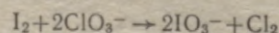
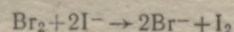
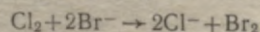
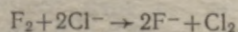
Istabas temperatūrā tumsā hlors ar ūdeņradi praktiski nereaģē, bet sildot vai spilgtā saules gaismā reakcija noris ar sprādzienu pēc ķēdes mehānisma (sk. 62. §).

Lai gan broma un joda ķīmiskā aktivitāte ir mazāka nekā hloram, tomēr arī tā ir ļoti liela. Ar daudziem metāliem un nemetāliem (piemēram, ar fosforu) tie reaģē parastajos apstākļos. Sajā reakcijā broma aktivitāte tikai nedaudz mazāka nekā hloram, bet joda aktivitāte salīdzinājumā ar hloru ir ievērojami mazāka.

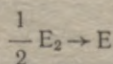
Broms ar ūdeņradi reaģē tikai paaugstinātā temperatūrā, bet joda reakcija ar ūdeņradi norisinās tikai augstā temperatūrā un arī tad tikai daļēji, jo sākas pretreakcija — jodūdeņraža sadalīšanās:



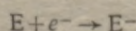
Halogēnu ķīmisko īpašību salīdzinājums rāda, ka oksidējošā aktivitāte pakāpeniski samazinās virzienā no fluora uz astatu. Šis efekts izpaužas vieglāko halogēnu vienkāršo vielu spējā oksidēt smagāko halogēnu halogenīdjonus un smagāko halogēnu spējā reducēt vieglāko halogēnu skābekļa savienojumus:



Lai gan fluora elektrontieksme ir mazāka nekā hlora elektrontieksme (sk. 24. tab.), fluors no halogēniem tomēr ir vissīprākais oksidētājs. Izskaidrojums tam ir šāds. Gāzveida hlora vai fluora pārvēršanos negatīvi lādētos jonus var uzlūkot par procesu, kas sastāv no divām stadijām — no molekulas disociācijas atomos



un elektrona pievienošanās brīvajam halogēna atomam:



Procesa pirmās stadijas norisei nepieciešama enerģija, lai sarautu saites starp halogēna atomiem molekulā. Šo enerģijas patēriņu var mērīt ar halogēna

molekulas disociācijas entalpiju. Hlora molekula ir stabilāka, tāpēc tā disociācijas entalpija, rēķinot uz 1 molu halogēna atomu (121,3 kJ/mol), ir ievērojami lielāka nekā fluoram (79,5 kJ/mol).

Procesa otrā stadija ir saistīta ar enerģijas izdalīšanos (elektrontieksme); hlora gadījumā izdalītā enerģija (354,8 kJ/mol) nedaudz pārsniedz fluora izdalīto enerģiju (339,3 kJ/mol).

Zinot šos lielumus, nav grūti aprēķināt kopējo enerģijas ieguvumu šajā procesā — fluoram tas ir lielāks (259,8 kJ/mol) nekā hloram (233,5 kJ/mol), un tāpēc fluors ir spēcīgāks oksidētājs nekā hlors.

Ja reakcija noris ūdens šķīdumā, vēl jāņem vērā halogenīdjonu hidratācijas enerģija. Ja jonu lādiņi ir vienādi, hidratācijas enerģija ir jo lielāka, jo mazāks jona rādiuss. Tātad fluorīdijona F^- hidratācijā izdalās vairāk enerģijas nekā hidratējoties Cl^- joniem, tāpēc arī ūdens šķīdumos fluors ir spēcīgāks oksidētājs nekā hlors.

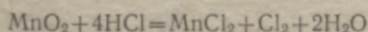
Līdzīgi aprēķini rāda, ka halogēnu rindā, pārejot no hlora uz bromu un jodu, enerģijas ieguvums ūdens šķīdumos norisošajos oksidēšanās procesos, kuros piedalās halogēni, arī samazinās. Ar to izskaidrojama katra halogēna spēja aizvietot par to smagākos halogēnus to savienojumu šķīdumos, kuros to oksidēšanas pakāpe ir -1 .

120. Halogēnu iegūšana un izmantošana. Dabā atrodamajos savienojumos halogēni ar retiem izņēmumiem sastopami negatīvi lādētu jonu veidā, tāpēc gandrīz visi brīvu halogēnu iegūšanas paņēmieni dibināti uz šo jonu oksidēšanu. To panāk, lietojot oksidētājus vai izmantojot elektrisko strāvu.

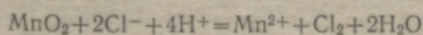
Floru tā lielās elektronegativitātes dēļ var izdalīt no savienojumiem tikai elektrolītiski. Pirmo reizi to ieguva 1886. gadā, sadalot ar elektrisko strāvu bezūdens šķīdru fluorūdeņraža un KF maisījumu. Arī tagad šo metodi lieto fluora rūpnieciskai iegūšanai. Kausējumu (tā kušanas temperatūra $70^\circ C$), kura sastāvs $KF + 2HF$, elektrolizē. Elektrolīze notiek niķeļa traukā, kurš noder par katodu, bet anods izveidots no ogles. Katodtelpa no anodtelpas atdalīta ar diafragmu, lai novērstu sprādzienu, ko var izraisīt elektrolīzes produktu — ūdeņraža un fluora sajaukšanās.

Hloru tagad lielos daudzumos iegūst, elektrolizējot nātrija vai kālija hlorīdu ūdens šķīdumos. Hlors izdalās pie anoda, bet pie katoda attiecīgi veidojas nātrija vai kālija hidroksīds (sk. 197. §).

Laboratorijā hloru iegūst, ar dažādiem oksidētājiem iedarbojoties uz sālsskābi. Atgādināsim, piemēram, no vidusskolas kursa pazīstamo hlora iegūšanas paņēmieni, iedarbojoties ar sālsskābi uz mangāna (IV) oksīdu:



Jonu veidā šo reakciju var izteikt ar vienādojumu

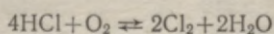


no kura redzams, ka Cl^- joni oksidējas par hlora atomiem, kas pēc tam veido hlora molekulas Cl_2 , bet mangāns, kas ietilpst

MnO₂ sastāvā, reducējas līdz oksidēšanas pakāpei +2 (Mn²⁺ joni). Izmantojot šo reakciju, hloru pirmais ieguva K. V. Šēle (Zviedrija) 1774. gadā.

Līdzīgā veidā hloru var iegūt no sālsskābes, iedarbojoties uz to ar citiem oksidētājiem — PbO₂, KClO₃ un KMnO₄.

Skābeklis parastajos apstākļos ar HCl praktiski nereaģē. Ja turpretī HCl un O₂ maisījumu laiž pa cauruli, kas sakarsēta līdz 400 °C temperatūrai un piepildīta ar pumeka gabaliņiem, uz kuru virsmas kā katalizators uzņests vara(II) hlorīds CuCl₂, notiek hlorūdeņraža oksidēšanās ar skābekli:



pie tam hlora iznākums reakcijā sasniedz 80%. Šo reakciju agrāk izmantoja hlora rūpnieciskai iegūšanai.

Bromu un jodu var iegūt līdzīgi hloram, oksidējot HBr un HI ar dažādiem oksidētājiem. Rūpniecībā šos elementus parasti iegūst no bromīdu vai jodīdu šķīdumiem, iedarbojoties uz tiem ar hloru. Tādējādi bromu un jodu iegūšana arī pamatojas uz šo elementu jonu oksidēšanu, pie tam par oksidētāju izmanto hloru.

Padomju Savienībā bromu galvenokārt iegūst no apakšzemes urbumu ūdeņiem, kā arī no dažu sālsezeru piesātinātiem ūdens šķīdumiem. Galvenais joda ieguves avots Padomju Savienībā ir apakšzemes urbumu ūdeņi.

Halogēnus, it īpaši hloru, plaši izmanto ķīmiskajā rūpniecībā.

Fluoru izmanto dažu vērtīgu oglekļaūdeņražu fluoratvasinājumu iegūšanai, kuriem piemīt unikālas īpašības, piemēram, ziežvielas, kas iztur augstas temperatūras, pret ķīmiskajiem reaģentiem izturīgas plastmasas (teflons), šķīdumi saldējamām mašīnām (freoni).

Hloru izmanto daudzu neorganisko un organisko savienojumu iegūšanai. To lieto sālsskābes, hlorkaļķu, hipohlorītu un hlorātu un citu savienojumu ražošanā. Lielus daudzumus hlora izlieto audumu un celulozes balināšanai, ko izmanto papīra ražošanā. Hloru lieto arī dzeramā ūdens sterilizēšanai un notekūdeņu dezinficēšanai. Krāsainajā metalurģijā to lieto dažu metālu rūdu hlorēšanai, kas ir īpaša stadija atsevišķu metālu iegūšanas procesā.

Sevišķi lielu nozīmi pēdējā laikā ieguvuši dažādi hlororganiskie produkti. Hloru saturošos organiskos šķīdinātājus, piemēram, dihloretānu un tetrahloroglekli plaši lieto tauku ekstrahēšanai un metālu attaukošanai. Daži hlororganiskie produkti ir efektīvi līdzekļi lauksaimniecības kultūru kaitēkļu apkarošanai. Par pamatu izmantojot hlororganiskos savienojumus, tiek izgatavotas dažādas plastmasas, sintētiskās šķiedras, kaučuki, ādas aizstājēji (pavinols). Tehnikai attīstoties, hlororganisko produktu izlietošana visu laiku paplašinās; tas izraisa nepārtrauktu hlora ražošanas palielināšanu.

Hlora plaša izlietošana dažādās tautas saimniecības nozarēs, kā arī tā ražošanas un patērešanas apjoms ļauj pieskaitīt hloru,

tāpat kā sērskābi, amonjaku un sodu, pie svarīgākajiem produktiem, kurus ražo ķīmiskā rūpniecība.

Broms ir nepieciešams, lai pagatavotu dažādas ārstniecības vielas, dažas krāsvielas, kā arī sudraba bromīdu, ko lieto fotomateriālu ražošanai.

Jodu lieto medicīnā tā sauktās joda tinktūras (10% joda šķīdums etilspirtā) veidā, kas ir lielisks antiseptisks un asiņošanu apturošs līdzeklis. Jodu satur arī daudzi farmaceitiskie preparāti.

121. Halogēnu savienojumi ar ūdeņradi. No halogēnu savienojumiem praktiskā ziņā vissvarīgākie ir halogēnūdeņraži un halogēnūdeņražskābju sāļi.

Ķīmiskā saite halogēnūdeņražu molekulās ir polārā kovalentā saite — kopīgais elektronu pāris novirzīts pie halogēna atoma, kas ir elektronegatīvāks. Dažas halogēnūdeņražu īpašības apkopotas 25. tabulā.

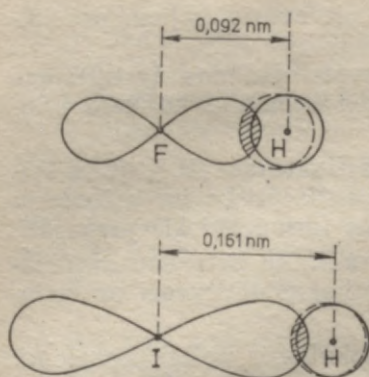
25. tabula

Halogēnūdeņražu dažas īpašības

	HF	HCl	HBr	HI
Gībsa rašanās standartenerģija 25 °C temperatūrā (kJ/mol)	-272,8	-94,8	-51,2	+1,8
Rašanās standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ/mol)	-270,7	-91,8	-34,1	+26,6
Molekulas disociācijas atomos standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ/mol)	565,7	431,6	364,0	298,3
Starpkodolu attālums molekulā (nm)	0,092	0,127	0,141	0,161
Molekulas dipolmoments (D)	1,91	1,03	0,79	0,42
Kušanas temperatūra (°C)	-83,4	-114,2	-86,9	-50,8
Viršanas temperatūra (°C)	19,5	-85,1	-66,8	-35,4
Šķīdība ūdenī 10 °C temperatūrā* (mol/l)	Šķīst neierobežoti	14	15	12
Termiskās disociācijas pakāpe				
300 °C temperatūrā	—	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,19
1000 °C temperatūrā	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,005	0,33

* Uzrādītie lielumi attiecas uz šķīdru HF un gāzveida HCl, HBr un HI apstākļos, kad to daļējie spiedieni ir vienādi ar normālu atmosfēras spiedienu.

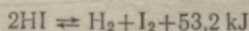
Ķīmiskās saites stiprība halogēnūdeņražu molekulās likumsakarīgi samazinās rindā HF—HCl—HBr—HI; tas izpaužas entalpijas izmaiņās, molekulām disociējot atomos (25. tab.). Saite pavājināšanos šajā gadījumā nosaka tie paši iemesli, kurus mēs jau aplūkojām, salīdzinot brīvo halogēnu molekulu stabilitāti (335. lpp.). Kā rāda 107. attēlā redzamā shēma, pārejot, piemēram, no HF uz HI, samazinās ūdeņraža atoma un halogēna atoma



107. att. Elektronu mākoņu pārklāšanās shēma, veidojoties HF un HI molekulām.

Ar svītrliņņu nosacīti attēlota ūdeņraža elektrona mākoņa nobīde halogēna atoma virzienā.

cija novērojama tikai ļoti augstās temperatūrās ($>3500^{\circ}\text{C}$), turpretī jodūdeņraža sadalīšanās par jodu un ūdeņradi ir ievērojama jau 300°C temperatūrā:



Visi halogēnūdeņraži ir bezkrāsainas gāzes ar asu smaku.

Halogēnūdeņraži ļoti labi šķīst ūdenī. 0°C temperatūrā vienā tilpumā ūdens izšķīst aptuveni 500 tilpumu HCl, 600 tilpumu HBr un 425 tilpumi HI (10°C temperatūrā). Fluorūdeņradis ar ūdeni sajaucas jebkurās attiecībās.

Halogēnūdeņražu šķīšana saistīta ar to disociāciju pēc skābes tipa, pie tam tikai fluorūdeņradis disociē samērā vāji, bet pārējie halogēnūdeņraži pieskaitāmi pie visstiprākajām skābēm.

Gaisā vaļēji koncentrētu halogēnūdeņražu šķīdumi kūp; jo no tiem izdalās brīvs halogēnūdeņradis, kas, piesaistot gaisā esošo ūdens tvaiku, veido miglu, kura sastāv no ļoti sīkiem attiecīgās skābes pilieniņiem.

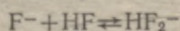
Rindā HI—HBr—HCl viršanas un kušanas temperatūras mainās visai likumsakarīgi (25. tab.), bet, pārejot uz HF, novērojama šo temperatūru krasa paaugstināšanās. Kā jau iepriekš norādīts (47. §), to nosaka fluorūdeņraža molekulu asociācija, starp molekulām veidojoties ūdeņraža saitēm. Kā rāda tvaiku blīvuma mērījumi, viršanas temperatūras tuvumā gāzveida fluorūdeņradis sastāv no molekulu agregātiem, kuru vidējo sastāvu izsaka formula $(\text{HF})_4$. Sildīšanu turpinot, šie agregāti pakāpeniski sairst, bet tikai aptuveni 90°C temperatūrā gāzveida HF ir monomolekulārs.

elektronu mākoņu pārklāšanās, pārklāšanās apgabals aizvien vairāk attālinās no halogēna atoma kodola un līdz ar elektronu starpslāņu skaita palielināšanos pastiprinās ekranējošā iedarbība. Turklāt rindā F—Cl—Br—I halogēna atoma elektronegativitāte samazinās. Tāpēc HF molekulā ūdeņraža atoma elektronu mākonis visvairāk novirzīts halogēna atoma virzienā, bet HCl, HBr un HI molekulās šī novirze aizvien samazinās. Tā rezultātā arī samazinās savstarpēji iedarbojošos elektronu mākoņu pārklāšanās, un līdz ar to pavājinās saite starp atomiem.

Samazinoties saites stiprībai halogēnūdeņražu molekulās, samazinās arī to termiskā stabilitāte. Fluorūdeņraža termiskā disociā-

Šķīstot ūdenī, fluorūdeņraža molekulas disociē un veido H^+ un F^- jonus. Disociācija saistīta arī ar daļēju ūdeņraža saišu saraušanu, tāpēc HF disociācijai jonus nepieciešams ievērojams enerģijas patēriņš. Tāpēc fluorūdeņražskābe ūdens šķīdumos disociē daudz mazāk nekā citas halogēnūdeņražskābes. Fluorūdeņražskābes disociācijas konstante ir $7 \cdot 10^{-4}$, tāpēc pēc stipruma šī skābe tikai nedaudz stiprāka par etiķskābi.

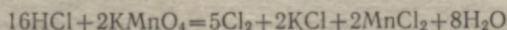
Liela daļa HF disociācijā izveidojušos F^- jonu saistās ar nedisociētām HF molekulām un veido HF_2^- jonu, kura fluora atomi savā starpā saistīti ar ūdeņraža saiti:



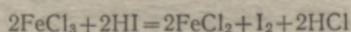
Tāpēc, neitralizējot fluorūdeņražskābi, vispirms veidojas skābie sāļi, piemēram, KHF_2 .

Negatīvajiem halogēnīdjoniem (izņēmums — fluorīdjons) piemīt reducējošas īpašības, kas pastiprinās rindā Cl^- , Br^- , I^- .

Florīdjonus var oksidēt fluors, kālija permanganāts, mangāna (IV) oksīds un citi stipri oksidētāji, piemēram:

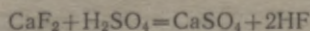


Vēl vieglāk oksidējas bromīdioni, bet sevišķi viegli — jodīdioni. Jodīdjonus viegli oksidē broms, nitrīti un $Fe(III)$ sāļi, piemēram:



Tā kā halogēnīdjoniem piemīt reducētāju īpašības, tad, halogēnūdeņražiem iedarbojoties ar metāliem, metālus var oksidēt tikai ūdeņraža joni H^+ . Tāpēc halogēnūdeņraži šķīdumos var reaģēt tikai ar tiem metāliem, kas spriegumu rindā atrodas pirms ūdeņraža.

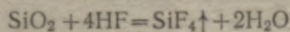
Fluorūdeņraža šķīdumu ūdenī sauc par *fluorūdeņražskābi*. To iegūst, uz kalcija fluorīdu CaF_2 iedarbojoties ar koncentrētu sērskābi:



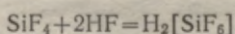
Pārdošanā esošā fluorūdeņražskābe parasti satur 40% HF. Fluorūdeņradis reaģē ar lielāko daļu metālu. Taču daudzos gadījumos reakcijā iegūtais sāls ir mazšķīstošs, un tāpēc uz metāla virsmas izveidojas aizsargplēve. Tā, piemēram, izturas svins, tāpēc to var izmantot, lai izgatavotu aparatūru, kas izturīga pret HF iedarbību.

Fluorūdeņražskābes sāļus sauc par fluorīdiem. Vairums no tiem ir ūdenī mazšķīstoši, labi šķīst tikai Na, K, Al, Sn un Ag fluorīdi. *Visi fluorūdeņražskābes sāļi ir indīgi.*

Ļoti svarīga fluorūdeņraža un fluorūdeņražskābes īpašība ir spēja reaģēt ar silīcija (IV) oksīdu SiO_2 , kas ietilpst stikla sastāvā. Reakcijā rodas gāzveida silīcija fluorīds SiF_4 :



Fluorūdeņražskābes šķīdumā silīcija fluorīda izdalīšanās nav novērojama, jo tas reaģē ar HF molekulām, veidojot labi šķīstošu kompleksu heksafluorsilīcijskābi:



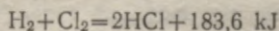
HF iedarbību ar silīcija (IV) oksīdu izmanto praksē, lai iekodīnātu stiklā dažādas zīmes, uzrakstus vai zīmējumus.

Sakarā ar to, ka fluorūdeņradis stiklu noārda, laboratorijā fluorūdeņražskābi uzglabā no speciālām plastmasas šķirtnēm gatavotos traukos. Tāpat to var uzglabāt svina vai stikla traukos, kas no iekšpuses pārklāti ar parafīnu.

Fluorūdeņraža lietošana ir visai daudzveidīga. Bezūdens HF galvenokārt izmanto organiskajās sintēzēs, bet fluorūdeņražskābi — fluorīdu iegūšanai, stikla kodināšanai, metāla lējumu virsmas attīrīšanai no smiltīm, minerālu analizē.

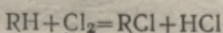
Fluorūdeņraža tvaiki ir ļoti indīgi. Nokļūstot uz ādas, koncentrēta fluorūdeņražskābe izraisa smagus apdegumus.

Sālsskābi iegūst, šķīdinot hlorūdeņradi ūdenī. Tagad hlorūdeņraža iegūšanas pamatmetode rūpniecībā ir tā sintēze no ūdeņraža un hlora:



So procesu realizē speciālās iekārtās, kurās nepārtraukti veidojas ūdeņraža un hlora maisījums, kas turpat sadeg ar vienmērīgu liesmu. Tā tiek panākta mierīga reakcijas norise (bez eksplozijas). Hlorūdeņraža iegūšanai nepieciešamās izejvielas ir hlors un ūdeņradis, kuri rodas NaCl šķīduma elektrolīzes procesā (198. §).

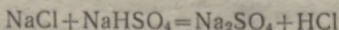
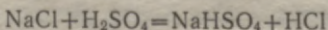
Lielus HCl daudzumus iegūst organisko savienojumu hlorēšanas reakcijās kā blakusproduktu. Reakcijas vispārīgā shēma



kur R — organiskais radikālis.

Sālsskābe ir bezkrāsains šķidrums ar asu smaku. Parasti koncentrēta sālsskābe satur aptuveni 37% HCl, bet tās blīvums ir 1,19 g/cm³.

Agrāk lietoto sālsskābes iegūšanas «sulfātu metodi» tagad izmanto tikai laboratorijās, un tās pamatā ir NaCl un koncentrētas H₂SO₄ savstarpējā iedarbība, kas noris saskaņā ar šādiem vienādojumiem:



Pirmā reakcija ievērojamā mērā norisinās jau nedaudz sildot; otrā reakcija realizējama tikai stipri augstākā temperatūrā. Kā reakcijas blakusprodukts veidojas Na₂SO₄.

Sildot koncentrētu sālsskābi, sākumā iztvaiko hlorūdeņradis ar nelielu ūdens daudzumu. Tas turpinās tik ilgi, līdz atlikumā paliek 20,2% šķīdums, tas pārtvaicējas tālāk bez sastāva maiņas konstantā 110°C temperatūrā. Ja turpretī silda atšķaidītu sālsskābi, tad galvenokārt pārdestilējas ūdens. Kad atlikuma koncentrācija sasniedz 20,2%, šķīdums sāk pārtvaicēties bez sastāva maiņas kā iepriekšējā gadījumā. Līdzīgus šķīdumus, kuriem raksturīgs vienāds šķidrās fāzes un piesātināta tvaika sastāvs un kuri tāpēc pārdestilējot savu sastāvu nemaina, sauc par konstantā temperatūrā virstošiem jeb azeotropiem šķīdumiem.

Līdzīgi citām stiprām skābēm, HCl enerģiski reaģē ar daudziem metāliem un metālu oksīdiem. Sālsskābes sāļus sauc par hlorīdiem. Vairums no tiem labi šķīst ūdenī. Mazšķīstoši ir AgCl, PbCl₂, CuCl un Hg₂Cl₂.

Sālsskābe ir viena no vissvarīgākajām ķīmijā lietotajām skābēm. Katru gadu pasaulē saražo miljoniem tonnu sālsskābes. Plaši lieto arī daudzus tās sāļus. Tagad aplūkosim dažus svarīgākos hlorīdus.

Nātrija hlorīds NaCl vai *vārāmais sāls* ir izejviela hlora, sālskābes, nātrija hidroksīda un nātrija karbonāta (sodas) iegūšanai. To lieto arī audumu krāsošanā, ziepju vārīšanā un citās ražošanas nozarēs. Tāpat tas ir nepieciešama piedeva uzturā un to lieto pārtikas produktu pasargāšanai no bojāšanās.

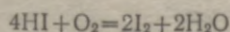
Kālija hlorīdu KCl milzīgos daudzumos lieto lauksaimniecībā par mēslojumu.

Kalcija hlorīdu CaCl₂·6H₂O lieto dzesējošo maisījumu pagatavošanai. Bezūdens kalcija hlorīdu plaši lieto laboratorijās gāzu sausēšanai un šķīdru organisko vielu atūdeņošanai.

Dzīvsudraba(II) hlorīds HgCl₂ jeb *sublimāts* ir ļoti spēcīga inde. Ļoti atšķaidītus sublimāta šķīdumus (1:1000) lieto medicīnā par spēcīgu dezinficējošu līdzekli (sk. arī 595. lpp.).

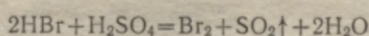
Sudraba(I) hlorīds AgCl ir sālsskābes vismazāk šķīstošais sāls. AgCl nogulšņu rašanās, savstarpēji reaģējot Cl⁻ un Ag⁺ joniem, ir raksturīga reakcija hlorīdjonu atklāšanai. Sudraba hlorīdu lieto fotopiederumu rūpniecībā gaismasjutīgu materiālu pagatavošanai.

Bromūdeņražskābe un *jodūdeņražskābe* pēc savām īpašībām ir ļoti līdzīgas hlorūdeņražskābei, bet atšķiras no tās ar izteiktākām reducējošām īpašībām. Molekulārais skābeklis jau istabas temperatūrā pakāpeniski oksidē jodūdeņražskābi, bet gaismas iedarbībā šīs reakcijas ātrums stipri pieaug:

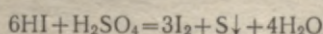


Bromūdeņražskābe ar skābekli reaģē daudz lēnāk, bet sālsskābe tādos pašos apstākļos ar skābekli vispār nereaģē.

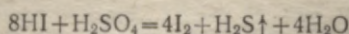
Bromūdeņražskābes un jodūdeņražskābes reducējošās īpašības sevišķi jūtami izpaužas to reakcijās ar koncentrētu sērskābi. Šajā reakcijā HBr reducē H_2SO_4 par SO_2 :



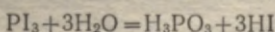
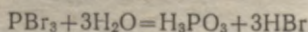
bet HI — par brīvu sēru vai pat par H_2S :



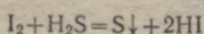
vai



Tāpēc, sērskābei reaģējot ar bromīdiem vai jodīdiem, iegūt HBr ir ļoti grūti, bet iegūt HI — vispār nav iespējams. Parastī šos halogēnūdeņražus iegūst, ūdenim reaģējot ar bromu un jodu fosfora savienojumu — PBr_3 un PI_3 veidā. Šie savienojumi reakcijā pilnīgi hidrolizējas, veidojot fosforpaskābi un attiecīgo halogēnūdeņradi:



Jodūdeņraža ūdens šķīdumu (līdz pat 50% koncentrācijai) var pagatavot, laižot joda ūdens suspensijā sērūdeņradi H_2S . Reakcija norisinās saskaņā ar šādu reakcijas vienādojumu:



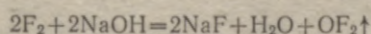
Bromūdeņražskābes un jodūdeņražskābes sāļus sauc attiecīgi par bromīdiem un jodīdiem. Bromīdu un jodīdu šķīdība vairumā gadījumu līdzīga attiecīgo hlorīdu šķīdībai.

Nātrija un kālija bromīdu šķīdumus ar ķīmiski nepareizu nosaukumu «broms» lieto medicīnā par nomierinošu līdzekli nervu sistēmas saslimšanas gadījumos. Sudraba bromīdu lielos daudzumos patērē fotomateriālu izgatavošanai. Kālija jodīdu lieto medicīnā, it īpaši endokrīnās sistēmas saslimšanas gadījumā.

122. Skābekli saturošie halogēnu savienojumi. Halogēni ar skābekli veido vairākus savienojumus, tomēr tie visi ir nestabili un tos nevar iegūt, skābeklim tieši reaģējot ar halogēnu. Tos var pagatavot vienīgi netiešā veidā. Šāda halogēnu skābekļa savienojumu īpatnība ir pilnīgā saskaņā ar faktu, ka gandrīz visiem šiem savienojumiem Gibbsa rašanās standartenerģija ir pozitīvs lielums (sk., piemēram, 8. tab. 193. lpp., kur uzrādītas ΔG_{298}° vērtības ClO_2 , Cl_2O , Cl_2O_7 un OF_2).

No skābekli saturošajiem halogēnu savienojumiem visstabilākie ir skābekli saturošo skābju sāļi, bet visnestabilākie — oksīdi un pašas skābes. Visos skābekli saturošajos savienojumos halogēni (izņēmums — fluors) uzrāda pozitīvu oksidēšanas pakāpi, kura var sasniegt +7.

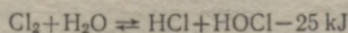
Skābekļa fluorīdu OF_2 var iegūt, laižot fluoru atdzesētā 2% NaOH šķīdumā. Norisošās reakcijas vienādojums



Vienlaikus ar OF_2 šajā reakcijā vienmēr rodas skābeklis, ozons un ūdeņraža peroksīds. Parastajos apstākļos OF_2 ir bezkrāsaina gāze ar asu ozonam līdzīgu smaku. Skābekļa fluorīds ir ļoti indīgs, tam piemīt spēcīgas oksidējošas īpašības un tas var nodarēt par vienu no efektīvākajiem raķešu degvielas oksidētājiem.

Daudz vairāk un arī daudz nozīmīgāki praktiskās izmantošanas ziņā ir skābekli saturošie hlora savienojumi, kurus arī aplūkosim nedaudz sīkāk.

Kā jau norādīts, skābekli saturošos hlora savienojumus var iegūt tikai ar netiešām metodēm. Šo savienojumu iegūšanas metodes sākšim aplūkot ar hlora hidrolīzi, t. i., ar apgriezenisku hlora un ūdens reakciju:



kuras rezultātā veidojas sālsskābe un *hlorapस्कābe* HOCl .

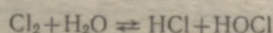
Hlora hidrolīze ir pašoksidēšanās-pašreducēšanās reakcija, kurā viens hlora atoms, piesaistot sev vienu elektronu no otra hlora atoma, reducējas, bet otrs hlora atoms — oksidējas.

Hlora hidrolīzes rezultātā izveidojušās HCl un HOCl var savstarpēji reaģēt, no jauna veidojot hloru un ūdeni, tāpēc arī reakcija nenoris līdz galam; līdzsvars iestājas tad, kad aptuveni $\frac{1}{3}$ izšķīdušā hlora ir izreaģējusi. Tādējādi hlorūdens vienmēr līdz ar Cl_2 molekulām satur arī ievērojamu daudzumu sālsskābes un hlorapस्कābes.

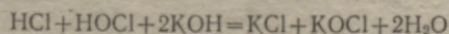
Hlorapस्कābe HOCl ir ļoti vāja skābe ($K = 5 \cdot 10^{-8}$), tā ir vājāka par ogļskābi; tās sāļus sauc par hipohlorītiem. Tā kā hlorapस्कābe ir visai nestabila, tad pat atšķaidītos šķīdumos tā pakāpeniski sadalās (sk. turpmāk).

Hlorapस्कābe ir ļoti spēcīgs oksidētājs, ar tās veidošanos, hloram reaģējot ar ūdeni, arī izskaidrojamas hlora balinošās īpašības. Pilnīgi sausam hloram balinošu īpašību nav, bet mitruma klātienē notiek strauja krāsvielas noārdīšanās, ko paveic hlora hidrolīzes reakcijā izveidojušies hlorapस्कābe.

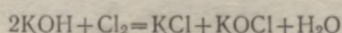
Ja hlorūdenim pievieno sārmu, tad sālsskābes un hlorapस्कābes neitralizācijas rezultātā līdzsvars sistēmā



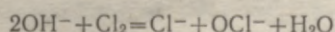
novirzās pa labi. Reakcija praktiski norisinās līdz galam un rodas šķīdums, kas satur hlorapस्कābes un sālsskābes sāļus:



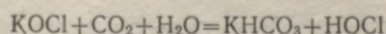
To pašu rezultātu iegūst, ja hloru tieši laiž atdzesētā sārma šķīdumā:



vai jonu vienādojuma veidā:



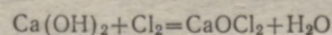
Tādā veidā pagatavoto hlorapaskābes un sālsskābes sāļu šķīdumu lieto balināšanai. Šķīduma balinošās īpašības nosaka tas, ka kālija hipohlorīts viegli sadalās jau gaisā esošā oglekļa(IV) oksīda ietekmē, un reakcijā rodas hlorapaskābe:



Hlorapaskābe tad arī ir tā, kas atkrāso krāsvielas, tās oksidējot.

Līdzīgs šķīdums, kas satur nātrija hipohlorītu, veidojas, laižot hloru nātrija hidroksīda šķīdumā. Abus šķīdumus var iegūt, elektrolizējot kālija vai nātrija hlorīdu šķīdumus, ja reakcijā izdalītajam hloram ļauj reaģēt ar elektrolīzes procesā iegūto sārmu (sk. 535. lpp.).

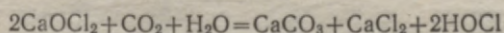
Hloram iedarbojoties ar sausiem dzēstajiem kaļķiem, veidojas tā sauktie *balinātājaļķi* jeb *hlorkaļķi*. To galvenā sastāvdaļa ir sāls CaOCl_2 , kurš rodas saskaņā ar šādu reakcijas vienādojumu:



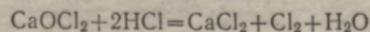
No sālīm atbilstošās struktūrformulas $\text{Ca} \begin{array}{l} \diagup \text{OCl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ redzams, ka

CaOCl_2 uzlūkojams par sālsskābes un hlorapaskābes jaukto sāli.

Hlorkaļķi ir balts pulveris ar asu smaku, kuram piemīt spēcīgas oksidētāja īpašības. Gaisa mitruma un oglekļa(IV) oksīda iedarbībā hlorkaļķi pakāpeniski sadalās, izdalot hlorapaskābi:

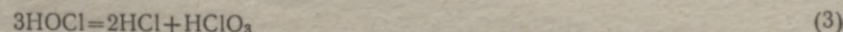
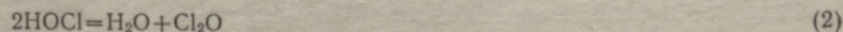
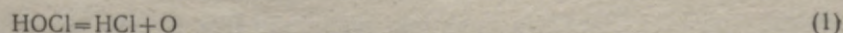


Iedarbojoties uz hlorkaļķiem ar sālsskābi, izdalās hlors:



Hlorkaļķus lieto augu valsts šķiedru (audumu, papīra) balināšanai, kā arī dezinfekcijai.

Šķīdumā ar hlorapaskābi var notikt trīs dažādas pārvērtības, kas noris neatkarīgi cita no citas:

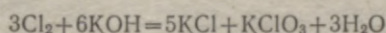


Mainot reakcijas apstākļus, var panākt, ka reakcija praktiski noris tikai pēc viena no norādītajiem vienādojumiem.

Tiešā saules gaismā un dažu katalizatoru vai reducētāju klātienē hlorapskābes sadalīšanās noris saskaņā ar vienādojumu (1).

Reakcija (2) noris ūdensatņēmēju vielu (piemēram, CaCl_2) klātienē. Reakcijas rezultātā veidojas hlora(I) oksīds Cl_2O , kas ir ārkārtīgi nestabila dzeltenbrūna gāze ar hloram līdzīgu smaku.

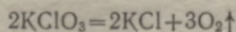
HClO sadalīšanās atbilstoši reakcijas vienādojumam (3) it sevišķi viegli noris sildot. Tāpēc, ja hloru laiž karstā kālija hidroksīda šķīdumā, tad KClO vietā uzreiz veidojas KClO_3 :



Reakcijas produkti ir kālija hlorīds un kālija hlorāts KClO_3 — hlorskābes HClO_3 sāls. Tā kā kālija hlorāts (vai Bertolē sāls) aukstā ūdenī šķīst maz, tad šķīdumu atdzesējot, tas izgulsnējas.

Hlorātiem atbilstošā hlorskābe pazistama tikai ūdens šķīdumu veidā, kuru koncentrācija nepārsniedz 50%. Tai raksturīgas stipras skābes (pēc stipruma tā līdzvērtīga HCl un HNO_3) un stipra oksidētāja īpašības. Tā, piemēram, koncentrēti hlorskābes šķīdumi var izraisīt koksnes uzliesmošanu.

Pretstatā brīvajai HClO_3 , hlorātu oksidējošās īpašības šķīdumos izteiktas vāji. Vairums no tiem labi šķīst ūdenī, visi tie ir indīgi. No hlorātiem visvairāk izmanto KClO_3 , kurš karsējot viegli sadalās. MnO_2 (katalizators) klātienē kālija hlorāta sadalīšanās galvenokārt noris saskaņā ar šādu reakcijas vienādojumu:

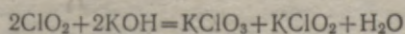


Ar dažādām degošām vielām (sēru, ogli, fosforu) KClO_3 veido maisījumus, kas no trieciena eksplodē. Uz to pamatojas šī sāls lietošana artilērijā šāviņos. Kālija hlorātu lieto pirotehnikā benzgāļisko ugunu un citu viegli uzliesmojošu maisījumu pagatavošanai. Galvenais kālija hlorāta patērētājs tomēr ir sērkociņu rūpniecība. Parastā sērkociņa galviņa satur aptuveni 50% KClO_3 .

Hlora(V) oksīds Cl_2O_5 nav pazīstams. Tā vietā, iedarbojoties uz KClO_3 ar koncentrētu sērskābi, izdalās dzeltenbrūna gāze ar raksturīgu smaku — hlora(IV) oksīds ClO_2 . Hlora(IV) oksīds ir ļoti nestabils savienojums, kurš sildot, saskaroties ar degošām vielām vai triecienu rezultātā sadalās ar sprādzienu par hloru un skābekli.

Hlora(IV) oksīdu lieto dažādu materiālu (papīra masas, miltu u. c.) balināšanai vai sterilizācijai.

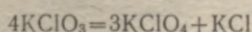
ClO_2 reaģējot ar sārma šķīdumu, lēni noris šāda reakcija:



kuras rezultātā rodas divu skābju — hlorskābes HClO_3 un hlorpaskābes HClO_2 sāļi.

Hlorpaskābe ir nestabila. Pēc stipruma un oksidējošās aktivitātes tā ieņem starpstāvokli starp HOCl un HClO₃. Šīs skābes sāļus — hloritus lieto audumu balināšanai.

Uzmanīgi sildot kālija hlorātu bez katalizatora, tā sadalīšanās noris galvenokārt pēc šādas shēmas:



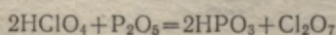
Izveidojies *kālija perhlorāts* KClO₄ ūdenī šķīst ļoti maz, tāpēc to var viegli izdalīt no šķīduma.

Iedarbojoties ar koncentrētu sērskābi uz KClO₄, var iegūt brīvu *perhlorātskābi* HClO₄, kas ir bezkrāsains, gaisā kūpošs šķīdums.

Bezūdens HClO₄ ir nestabila un uzglabājot dažreiz eksplodē, bet tās ūdens šķīdumi ir pilnīgi stabili. Oksidējošās īpašības HClO₄ izpaužas vājāk nekā HClO₃, bet skābes īpašības tai izteiktas stiprāk. Perhlorātskābe ir visstiprākā no visām pazīstamajām skābēm.

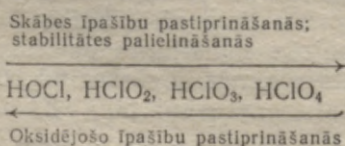
HClO₄ sāļi ar dažiem izņēmumiem, pie kuriem pieder arī KClO₄, ir labi šķīstoši un šķīdumos oksidētāju īpašības neuzrāda.

Ja perhlorātskābi karsē kopā ar ūdensatņēmēju vielu, piemēram, P₂O₅, veidojas *hlora(VII) oksīds* Cl₂O₇



Hlora(VII) oksīds ir eļļains šķidrums, kura viršanas temperatūra ir 83 °C. No triecienu vai stipri karsējot, Cl₂O₇ sadalās ar sprādzienu.

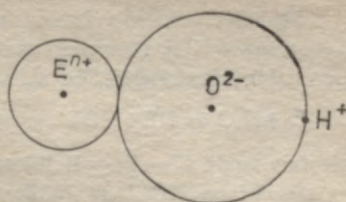
Īpašību maiņu skābekli saturošo hlora skābju rindā var attēlot ar šādu shēmu:



Palielinoties hlora oksidēšanas pakāpei, tā skābekli saturošo skābju stabilitāte pieaug, bet oksidēšanas spēja samazinās. Visstiprākais oksidētājs ir hlorpaskābe, visvājākais — perhlorātskābe.

Turpretī skābju stiprums, palielinoties oksidēšanas pakāpei, pieaug. No visiem hlora hidroksīdiem hlorpaskābe ir visvājākā, bet perhlorātskābe — visstiprākā skābe. Šāda likumsakarība — hidroksīda skābo īpašību pastiprināšanās (atbilstoši tam, bāzisko īpašību pavājināšanās), pieaugot elementa oksidēšanas pakāpei, raksturīga ne tikai hloram, bet arī citiem elementiem. Pirmajā tuvinājumā šo likumsakarību var izskaidrot, uzskatot visas saites hidroksīdu molekulās par tīrām jonu saitēm.

108. attēlā shematiski attēlota hidroksīda $E(OH)_n$ molekulas daļa, kas sastāv no jona E^{n+} , kura lādiņš n , skābekļa jona O^{2-} un ūdeņraža jona (protona) H^+ . Šīs molekulas daļas disociācija var norisēt, vai nu saraujot $E-O$ saiti (tā rezultātā atšķeļas OH^- jons), vai arī saraujot $O-H$ saiti (tad izveidojas H^+ jons). Pirmajā gadījumā hidroksīds uzrāda bāzes īpašības, bet otrajā gadījumā — skābes īpašības.



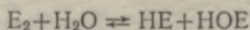
108. att. Hidroksīda $E(OH)_n$ molekulas jonu shēma.

Jebkurš no norādītajiem disociācijas procesiem noris jo vieglāk, jo vājāka ir saite starp attiecīgajiem joniem. Pieaugot elementa E oksidēšanas pakāpei, palielinās jona E^{n+} lādiņš, tā rezultātā pastiprinās pievilkšanās spēki starp E^{n+} un jonu O^{2-} , līdz ar to ievērojami tiek apgrūtināta hidroksīda disociācija pēc bāzes tipa. Līdz ar to pastiprinās vienādi lādēto jonu E^{n+} un H^+ savstarpējā atgrūšanās, bet tas savukārt atvieglo disociāciju pēc skābes tipa. Tādējādi, *palielinoties elementa oksidēšanas pakāpei, pastiprinās šī elementa veidotā hidroksīda skābes īpašības un pavājinās tā bāzes īpašības.*

Jona E^{n+} rādiusa palielināšanās, nemainoties tā lādiņam, izraisa attāluma palielināšanos starp šī jona centru un O^{2-} un H^+ jonu centriem. Rezultātā jonu E^{n+} un O^{2-} elektrostatiskā pievilkšanās pavājinās, bet tas atvieglo disociāciju pēc bāzes tipa. Vienlaikus samazinās arī savstarpējā atgrūšanās starp E^{n+} un H^+ joniem, bet tas apgrūstina disociāciju pēc skābes tipa. No tā izriet, ka, *pieaugot elementa jona rādiusam (bet jona lādiņam nemainoties), pastiprinās šī elementa veidotā hidroksīda bāzes īpašības un pavājinās tā skābes īpašības.* Šis likumsakarības izpausmes piemērs ir skābes disociācijas konstanšu maiņa rindā $HOCl(K=5 \cdot 10^{-8})—HOBr(K=2 \cdot 10^{-9})—HOI(K=2 \cdot 10^{-10})$.

Protams, pieņēmums par tīru jonu saišu eksistenci hidroksīdu molekulās ir visai neprecīzs. Patiesībā $O-H$ saitei galvenokārt ir kovalents raksturs, bet saiti $E-O$ par jonu saiti var uzskatīt vienīgi sārnu metālu gadījumā. Turklāt tikko izklāstītais elementu hidroksīdu skābju-bāzu īpašību interpretējums neņem vērā jonu EO^- , H^+ , E^{n+} un OH^- specifisko iedarbību ar šķīdinātāja (ūdens) molekulām. Tāpēc arī aplūkotā shēma, kas parāda jona E^{n+} lādiņa un izmēru ietekmi uz molekulas $E(OH)_n$ disociācijas raksturu nevar derēt par pamatu hidroksīdu skābju-bāzu īpašību kvantitatīvai novērtēšanai. Tomēr salīdzinot skābju-bāzu īpašības dažādiem hidroksīdiem, kurus veido dotais elements dažādās oksidēšanas pakāpēs, vai salīdzinot analogisku hidroksīdu īpašības, kurus veido periodiskās sistēmas vienas un tās pašas apakšgrupas elementi, šī shēma vairumā gadījumu dod pareizus kvalitatīvus secinājumus.

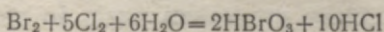
Skābekli saturošie broma un joda savienojumi. *Bromapskābes* HOBr un *jodapskābes* HOI šķīdumus var iegūt līdzīgi hlorapskābes šķīdumam, attiecīgajam halogēnam reaģējot ar aukstu ūdeni:



pie tam rindā Cl₂—Br₂—I₂ līdzsvars aizvien vairāk novirzās uz kreiso pusi.

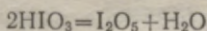
Pārejot no HOCl uz HOBr un HOI, skābju stabilitāte un oksidējošā aktivitāte samazinās. Tāpat šajā rindā pavājinās arī skābes īpašības (sk. iepriekš). Jodapskābe HOI jau ir amfotērs savienojums, kuram nedaudz dominē bāziskās īpašības.

Bromskābi HBrO₃ un *jodskābi* HIO₃ var iegūt, oksidējot bromūdeni vai jodūdeni ar hloru:



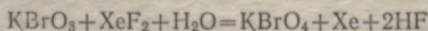
Bromskābe pēc īpašībām ir ļoti līdzīga hlorskābei HClO₃, bet jodskābes oksidējošās un skābes īpašības izteiktas ievērojami vājāk.

Jodskābe ir bezkrāsaina kristāliska viela, kas pilnīgi stabila istabas temperatūrā. To uzmanīgi sildot līdz 200 °C temperatūrai, var iegūt pulverveida *joda(V) oksīdu* I₂O₅:



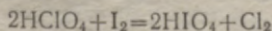
Joda(V) oksīdam ir oksidētāja īpašības, bet karsējot temperatūrā, kas augstāka par 300 °C, tas sadalās par jodu un skābekli.

Vēl pavisam nesen uzskatīja, ka broms neveido savienojumus, kuros tā oksidēšanas pakāpe ir +7. Tomēr 1968. gadā, oksidējot KBrO₃, ieguva *perbromātus*, un tiem atbilstošu *perbromskābi* HBrO₄. Vispiemērotākais oksidētājs te izrādījās XeF₂:

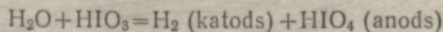


Par *perbromskābes* un tās sāļu īpašībām pagaidām maz kas zināms. Turpretī *perjodskābe* HIO₄ un tās sāļi *perjodāti* ir labi izpētīti.

Pašu *perjodskābi* var iegūt no *perhlorskābes*, iedarbojoties uz to ar jodu:



vai arī elektrolizējot HIO₃ šķīdumu:



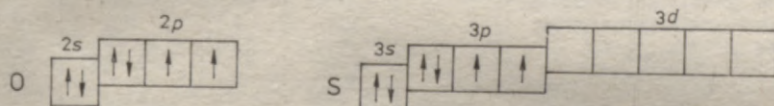
No šķīduma *perjodskābe* izdalās bezkrāsainu kristālisku nogulšņu veidā, kuru sastāvu izsaka formula HIO₄·2H₂O. Šis hidrāts jāuzskata par piecvērtīgu skābi H₅IO₆ (*ortojojodskābe*), jo tās molekulā visi pieci ūdeņraža atomi var aizvietoties ar metāliem, veidojot sāļus (piemēram, Ag₅IO₆). Kaut arī *perjodskābe* ir vāja skābe, taču oksidējošās īpašības tai izteiktas spēcīgāk nekā HClO₄.

Joda(VII) oksīds I₂O₇ nav iegūts.

SESTĀS GRUPAS GALVENĀ APAKŠGRUPA

Periodiskās sistēmas sestās grupas galvenajā apakšgrupā ietilpst elementi *skābeklis, sērs, selēns, telūrs* un *polonijs*. Polonijs ir radioaktīvs metāls; ir pazīstami gan dabā sastopamie, gan mākslīgi iegūtie šī elementa izotopi.

Šīs apakšgrupas elementu atomu ārējā elektronu čaulā ir seši elektroni — divi *s* orbitālē un četri *p* orbitālēs. Skābekļa atomam atšķirībā no citu apakšgrupas elementu atomiem ārējā elektronu čaulā nav *d* apakšlīmeņa:



Šāda skābekļa atoma elektronstruktūra nosaka to, ka elektronu pāru sadalīšanai nepieciešams liels enerģijas patēriņš, kuru nekompensē jaunu kovalento saišu veidošanās enerģija (sk. 124. lpp.). Tādēļ skābekļa kovalence vienmēr ir divi. Taču dažos gadījumos skābekļa atoms, kuram ir nedalīti elektronu pāri, var būt arī elektronu donors un veidot papildu kovalentās saites pēc donorakceptorā mehānisma.

Sēra un pārējo apakšgrupas elementu atomos nesapāroto elektronu skaits var palielināties, *s* un *p* elektroniem pārejot uz ārējās elektronu čaulas *d* apakšlīmeni. Tādēļ šo elementu kovalence var būt ne tikai 2, bet arī 4 un 6.

Visi šīs apakšgrupas elementi (izņēmums — polonijs) ir nemetāli, lai gan mazāk aktīvi nekā halogēni. Savienojumos to oksidēšanas pakāpe ir gan negatīva, gan arī pozitīva. Savienojumos ar metāliem un ar ūdeņradi to oksidēšanas pakāpe vienmēr ir -2 . Savienojumos ar nemetāliem, piemēram, ar skābekli, tā var būt $+4$ vai $+6$. Izņēmums ir pats skābeklis. Par skābekli elektro-negatīvāks elements ir tikai fluors (sk. 7. tab. 120. lpp.), tādēļ tikai savienojumā ar šo elementu (OF_2) skābekļa oksidēšanas pakāpe ir pozitīva ($+2$). Savienojumos ar visiem pārējiem elementiem skābekļa oksidēšanas pakāpe ir negatīva, un parasti tā ir -2 . Ūdeņraža peroksīdā un tā atvasinājumos skābekļa oksidēšanas pakāpe ir -1 (sk. 117. §).

Tāpat kā halogēnu grupā, arī aplūkojamo elementu fizikālās un ķīmiskās īpašības likumsakarīgi mainās, palielinoties elementa kārtas skaitlim. Palielinoties elektronu čaulu skaitam,

palielinās atomu rādiusi, samazinās elektronegativitāte, pazeminās neitrālo atomu oksidēšanas spēja un pastiprinās reducējošās īpašības atomiem, kuru oksidēšanas pakāpe ir -2 . Tādēļ nemetālu īpašības, kas spilgti izteiktas skābeklim, ļoti vāji izpaužas telūram.

Sestās grupas galvenās apakšgrupas elementu dažas fizikālās konstantes dotas 26. tabulā.

26. tabula

Dažas skābekļa un tā analogu īpašības

	Skābeklis	Sērs	Selēns	Telūrs
Atoma ārējās elektronu čaulas uzbūve	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$
Atoma jonizācijas enerģija (eV)	13,6	10,36	9,75	9,01
Relatīvā elektronegativitāte	3,50	2,6	2,5	2,1
Atoma rādiuss (nm)	0,066	0,104	0,117	0,137
Jona E^{2-} rādiuss (nm)	0,136	0,182	0,193	0,211
Kušanas temperatūra ($^{\circ}C$)	$-218,8$	$119,3^*$	217^{**}	$449,8^{**}$
Viršanas temperatūra ($^{\circ}C$)	$-183,0$	$444,6$	685	990

* Monoklīnajai modifikācijai; rombiskās modifikācijas kušanas temperatūra ir $112,8^{\circ}C$.

** Trigonālajai modifikācijai.

SKĀBEKLIS

123. Skābeklis dabā. Gaiss. Skābeklis (*oxygenium*)

Zemes garozā ir visizplatītākais elements. Brīvā veidā tas atrodas atmosfēras gaisā, bet saistītā veidā ietilpst ūdens, minerālu un iežu sastāvā, kā arī visu to vielu sastāvā, no kurām veidoti augu un dzīvnieku organismi. Skābekļa kopējais daudzums Zemes garozā ir tuvs pusei tās masas ($\sim 47\%$).

Dabā sastopamais skābeklis sastāv no trim stabiliem izotopiem ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,04%) un ^{18}O (0,2%).

Atmosfēras gaiss ir daudzu gāzu maisījums. Kopā ar skābekli un slāpekli, kuri ir gaisa pamatsastāvdaļas, tā sastāvā ietilpst neliels daudzums cēlgāzu, oglekļa dioksīda un ūdens tvaika. Turklāt gaisā vienmēr ir arī vairāk vai mazāk putekļu un dažu citu piemaisījumu. Skābekli, slāpekli un cēlgāzes uzskata par pastāvīgām gaisa sastāvdaļām, jo to saturs gaisā visur praktiski ir vienāds. Turpretī oglekļa dioksīda, ūdens tvaika un putekļu saturs gaisā var mainīties atkarībā no apstākļiem.

Oglekļa dioksīds dabā veidojas, degot kokam, akmeņoglēm, dzīvo organismu elpošanas procesos, kā arī pūšanas procesos. Ļoti daudz CO_2 nokļūst atmosfērā lielos rūpniecības centros degšanas produkta veidā.

Dažās zemeslodes vietās CO₂ izdalās gaisā vulkānu darbības rezultātā, kā arī no pazemes avotiem. Taču, lai gan oglekļa dioksīds nepārtraukti nokļūst atmosfērā, tā saturs gaisā ir diezgan pastāvīgs, vidēji aptuveni 0,03% (pēc tilpuma). Tas izskaidrojams tādējādi, ka oglekļa dioksīdu absorbē augi un tas izšķīst ūdenī.

Ūdens tvaika saturs gaisā var būt dažāds — no procenta daļām līdz dažiem procentiem. Tas ir atkarīgs no vietējiem apstākļiem un no temperatūras.

Putekļi, kas atrodas gaisā, galvenokārt sastāv no ļoti sīkām Zemes garozas sastāvā ietilpstošo minerālvielu daļiņām, ogles daļiņām, augu putekšņiem, kā arī dažādām baktērijām. Putekļu daudzums gaisā ir ļoti mainīgs — ziemā to ir mazāk, vasarā vairāk. Pēc lietus gaiss kļūst tīrāks, jo lietus pilieni aizrauj līdz putekļus.

Gaisā nejaušu piemaisījumu veidā var atrasties arī sērūdeņradis un amonjaks (šīs gāzes izdalās organisko vielu pūšanas procesos), sēra(IV) oksīds SO₂ (tas rodas, apdedzinot sēru saturošas rūdas un sadedzinot sēru saturošas akmeņogles), slāpekļa oksīdi (tie veidojas elektriskās izlādes procesos atmosfērā) u. c. Šie piemaisījumi gaisā parasti atrodas niecīgos daudzumos un pastāvīgi izdalās no tā, šķīstot lietus ūdenī.

Ja ņem vērā tikai gaisa pamatsastāvdaļas, tad tā sastāvu var izteikt ar 27. tabulā dotajiem datiem.

Viena litra gaisa masa 0°C temperatūrā un normālā atmosfēras spiedienā ir 1,293 g. Ja spiediens ir aptuveni 4 MPa un temperatūra -140°C, gaiss kondensējas par bezkrāsainu, caurspīdīgu šķidrumu.

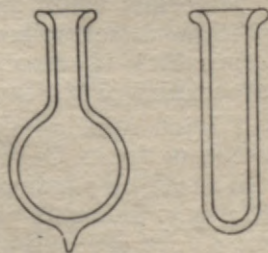
Lai gan parastā spiedienā gaisam ir zema viršanas temperatūra (aptuveni -190°C), šķidru gaisu var samērā ilgi uzglabāt Djuāra traukos. Tie ir stikla trauki ar dubultsienām, no kuru starptelpas izsūknēts gaiss (sk. 109. att.).

Etilspirts, dietilēteris un daudzas gāzes šķidrā gaisā viegli pāriet cietā agregātstāvoklī. Ja, piemēram, caur šķidru gaisu laiž oglekļa dioksīdu, tas pārvēršas baltās pārslās, kas līdzīgas sniega

27. tabula

Gaisa sastāvs

Gaisa sastāvdaļas	Saturs (%)	
	pēc tilpuma	pēc masas
Slāpekiis	78,2	75,5
Skābeklis	20,9	23,2
Cēlgāzes	0,9	1,3



109. att. Djuāra trauki (griezumā).

pārslām. Ja šķidrā gaisā iegremdē dzīvsudrabu, tas kļūst ciets un kaļams metāls.

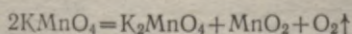
Daudzas vielas, ja tās atdzesē ar šķidru gaisu, krasi maina savas īpašības. Tā, piemēram, cinks un alva kļūst tik trausli, ka viegli sabirst pulverī, svina zvaniņš zvana ar tīru, dziedošu skaņu, bet šķidrā gaisā sasaldēta gumijas bumba, nokritot uz grīdas, saplīst sīkās drumslās.

Tā kā skābeklim viršanas temperatūra ir augstāka (-183°C) nekā slāpeklim ($-195,8^{\circ}\text{C}$), skābekli ir vieglāk pārvērst šķidrumā nekā slāpekli. Tādēļ šķidrājā gaisā ir vairāk skābekļa nekā atmosfēras gaisā. Uzglabājot šķidro gaisu, tas vēl vairāk bagātinās ar skābekli, jo slāpeklis iztvaiko vairāk.

Šķidro gaisu ražo lielos daudzumos. To izlieto galvenokārt skābekļa, slāpekļa un cēlgāzu iegūšanai. Gāzes atdala rektificējot — fracionēti destilējot.

124. Skābekļa iegūšana un īpašības. Skābekli tīrā veidā pirmoreiz ieguva vācu ķīmiķis K. Sēle 1772. gadā, bet pēc tam 1774. gadā D. Prīstlijs (Anglijā), kurš to izdalīja no dzīvsudraba(II) oksīda. Taču D. Prīstlijs nezināja, ka iegūtā gāze ir gaisa sastāvdaļa. Tikai pēc vairākiem gadiem A. Lavuazjē, kas sīki izpētīja šīs gāzes īpašības, konstatēja, ka tā ietilpst gaisa sastāvā.

Mūsu dienās rūpniecībā skābekli iegūst no gaisa (sk. 123. §). Laboratorijās lieto rūpnieciski iegūto skābekli, kas iepildīts tērauda balonos zem 15 MPa liela spiediena. Laboratorijās skābekli galvenokārt iegūst sārmu ūdens šķīdumu elektrolizē. Nelielus skābekļa daudzumus var iegūt arī kālija permanganāta reakcijā ar paskābinātu ūdeņraža peroksīda šķīdumu (sk. 332. lpp.) vai termiski sadalot dažas skābekli saturošas vielas, piemēram, kālija permanātu:



Skābeklis ir bezkrāsaina gāze bez smakas. Tas ir nedaudz smagāks par gaisu — 1 l skābekļa masa normālos apstākļos ir 1,43 g, bet 1 l gaisa masa — 1,293 g. Skābeklis nedaudz šķīst ūdenī — 100 tilpumos ūdens 0°C temperatūrā izšķīst 4,9 tilpumi skābekļa, bet 20°C temperatūrā — 3,1 tilpums skābekļa.

Skābeklis veido divatomu molekulas, kuras ir ļoti izturīgas — skābekļa atomizācijas standartentalpija ir 498 kJ/mol. Istabas temperatūrā tā disociācija atomos ir ļoti niecīga; tikai 1500°C temperatūrā tā kļūst manāma.

Kā jau minēts (sk. 137. lpp.), skābekļa magnētiskās īpašības norāda uz to, ka O_2 molekulā ir divi nesapāroti elektroni. Šie elektroni novietojas irdinošajās molekulārajās π orbitālēs (sk. 52. att., 143. lpp.). Skābekļa paramagnētisms izpaužas tādējādi, ka, piemēram, šķidru skābekli pievelk magnēts.

Skābeklis veido savienojumus ar visiem ķīmiskajiem elementiem, izņemumi ir hēlijs, neons un argons. Ar vairumu elementu

tas reaģē tieši (izņēmumi — halogēni, zelts un platīns). Skābeklim reaģējot gan ar vienkāršām, gan ar saliktām vielām, mijiedarbības ātrums ir atkarīgs no vielas dabas un no temperatūras. Dažas vielas, piemēram, slāpekļa(II) oksīds un asins hemoglobīns jau istabas temperatūrā strauji reaģē ar gaisa skābekli. Daudzas oksidēšanās reakcijas paātrina katalizatori. Tā, piemēram, dispersa platīna klātienē ūdeņraža un skābekļa maisījums uzliesmo istabas temperatūrā. Daudzām reakcijām, kurās notiek savienošanās ar skābekli, raksturīga siltuma un gaismas izdalīšanās. Šādu procesu sauc par degšanu.

Degšana tīrā skābeklī notiek daudz enerģiskāk nekā gaisā. Kaut gan, vielai degot gaisā, izdalās tāds pats siltuma daudzums, kā vielai degot skābeklī, liesmas temperatūra, vielai degot skābeklī, ir augstāka, jo process noris straujāk un izdalītais siltums netiek patērēts gaisa slāpekļa sasildīšanai.

Skābeklim ir ārkārtīgi liela nozīme dabā. Skābeklis ir nepieciešams vienam no svarīgākajiem dzīvības procesiem — elpošanai. Liela nozīme ir arī citiem procesiem, kuros piedalās skābeklis — bojā gājušu dzīvnieku un augu tūdēšanai un pūšanai; šajos procesos complicētas organiskās vielas pārvēršas vienkāršākās. Šo procesu galaprodukti ir CO_2 , ūdens un slāpeklis. Šīs vielas atkal iesaistās vispārējā vielu riņķojumā, kas notiek dabā.

Skābekļa izmantošana ir ļoti daudzveidīga. To lieto ķīmisko procesu intensificēšanai daudzos rūpnieciskos procesos (piemēram, sērskābes un slāpekļskābes ražošanā, domnas procesā). Skābekli izmanto augstu temperatūru iegūšanai. Šai nolūkā dažādas deggāzes (ūdeņradi, acetilēnu) sadedzina speciālos degļos. Skābekli lieto medicīnā, ja ir apgrūtināta elpošana.

Šķidrā skābekļa maisījumus ar ogles pulveri, koksnes miltiem vai citām degošām vielām sauc par oksilikvītiem. Tiem piemīt ļoti spēcīgas eksplozīvas īpašības, un tos izmanto spridzināšanas darbos.

125. Ozons. Ja laiž elektriskās dzirksteles caur skābekli vai gaisu, jūtama raksturīga smarža, kas rodas, veidojoties jaunai vielai — ozonam. Ozonu var iegūt no pilnīgi tīra, sausa skābekļa. Tātad ozons sastāv tikai no skābekļa un ir tā alotropiskā modifikācija.

Ozona molekulas masa ir 48, bet skābekļa atommasa — 16*; tātad ozona molekula sastāv no trim skābekļa atomiem.

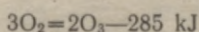
Lai iegūtu ozonu, izmanto klusās elektriskās izlādes iedarbību uz skābekli. Ierīces, kurās šādā veidā iegūst ozonu, sauc par ozonatoriem.

Parastos apstākļos ozons ir gāze. No skābekļa to var atdalīt, stipri atdzesējot; ozons kondensējas par zilu šķidrumu, kas vārās — 111,9°C temperatūrā.

* Precīzākas atbilstošo lielumu vērtības ir 47,9982 un 15,9994.

Ozons ūdenī šķīst ievērojami vairāk nekā skābeklis. 100 tilpumos ūdens 0 °C temperatūrā izšķīst 49 tilpumi ozona.

Ozona veidošanos no skābekļa var attēlot ar šādu vienādojumu:

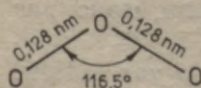


No šī vienādojuma var secināt, ka ozona rašanās standartentalpija ir pozitīva un vienāda ar 144,5 kJ/mol. Pēc vienādojuma koeficientiem redzams, ka šajā reakcijā no trim skābekļa molekulām rodas divas ozona molekulas, t. i., sistēmas entropija samazinās. Tātad Gibbsa enerģijas standartizmaiņa arī ir pozitīva (163 kJ/mol). Tādējādi reakcija, kurā skābeklis pārvēršas ozonā, nevar norisēt patvaļīgi — jāpatērē zināms daudzums enerģijas. Taču šai reakcijai apgriezeniskā reakcija — ozona sadalīšanās — notiek pati no sevis, jo šī procesa gaitā sistēmas izobārais potenciāls samazinās. Citiem vārdiem, ozons ir nestabila viela.

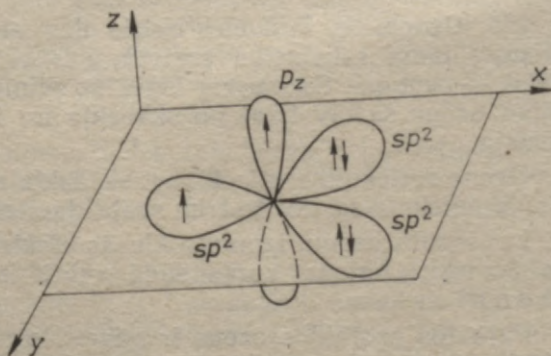
Ozona molekulai ir vienādsānu trīsstūra forma. Tās struktūra shematiski parādīta 110. attēlā. Leņķa lielums trīsstūra virsotnē, kas ir tuvs 120°, norāda, ka centrālais skābekļa atoms atrodas sp^2 hibridizācijas stāvoklī.

Atbilstoši tam O_3 molekulas veidošanos no VS metodes vienkārši var aprakstīt šādi.

Centrālā atoma sp^2 hibridizētā orbitāle, kurā ir viens elektrons (sk. 111. att. pa kreisi), pārklājas ar viena malējā skābekļa atoma p_x orbitāli, un tā rezultātā veidojas σ saite. Centrālā atoma p_z orbitāle, kas nepiedalās hibridizācijā un kas orientēta perpendikulāri molekulas plaknei, un arī satur vienu nesapārotu elektronu, pārklājas ar tā paša malējā skābekļa atoma analogi izvietoto p_z orbitāli, un izveidojas π saite. Visbeidzot, centrālais skābekļa atoms, kas ir elektronu pāra donors (šis elektronu pāris aizņem vienu no sp^2 hibridizētajām orbitālēm (sk. 111. att. pa labi)), veido σ saiti

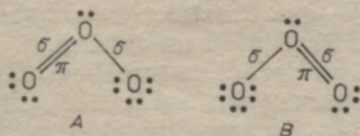


110. att. Ozona molekulas uzbūves shēma.

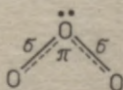


111. att. Centrālā skābekļa atoma orbitāles ozona molekulā (shēma).

ar otru malējo skābekļa atomu pēc donoraakceptorā mehānisma. Sai struktūrai atbilst valences shēma A, kurā ar punktiem apzīmēti nedalītie elektronu pāri, bet σ un π saites apzīmētas ar burtiem.



Saskaņā ar shēmu A centrālā skābekļa atoma saites ar diviem malējiem skābekļa atomiem nav vienādas — viena no tām ir divkāršā saite, bet otra — vienkāršā saite. Taču šo saišu garumi ir vienādi, un tām jābūt vienādām. Tāpēc ozona molekulas uzbūvi var attēlot gan ar shēmu A, gan arī ar shēmu B. Pēc valences shēmu pārklāšanās likuma (sk. 44. §) tas nozīmē, ka īstenībā ozona molekulas struktūra ieņem starpstāvokli starp shēmām A un B, un to var attēlot šādā veidā:

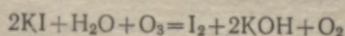


Shēmā punktētās līnijas norāda π elektronu pāra delokalizāciju, t. i., tā piederību visiem trim skābekļa atomiem. Tātad ozona molekulā π saite ir trīscentru saite.

Izpētot ozona molekulas uzbūvi no MO metodes viedokļa, tāpat var secināt, ka šajā molekulā veidojas trīscentru saistošā molekulārā π orbitāle.

Ozons ir viens no spēcīgākajiem oksidētājiem. Tas oksidē visus metālus (izņēmums — zelts un platīnmetāli), kā arī vairumu nemetālu. Ozons zemākas vērtības oksīdus pārvērš augstākas vērtības oksīdos, bet metālu sulfīdus — sulfātos. Šajās reakcijās ozons parasti zaudē vienu skābekļa atomu, pārvēršoties par O_2 molekulu.

No kālija jodīda šķīduma ozons izdala jodu:



Ja gaisā, kas satur ozonu, novieto KI šķīdumā un cietes šķīdumā samērcētu papīrīti, tas tūlīt kļūst zils. Šo reakciju izmanto ozona atklāšanai.

Ozons kā stiprs oksidētājs nonāvē baktērijas, tādēļ to izmanto ūdens un gaisa dezinficēšanai.

Ozons ir indīgs. Tā pieļaujamā koncentrācija gaisā ir $10^{-5}\%$. Pastāvot šādai ozona koncentrācijai, gaisā labi jūtama tā smarža. Zemei tuvos atmosfēras slāņos ozona saturs parasti ir $10^{-7} \dots 10^{-6}\%$. Tas veidojas, notiekot elektriskajām izlādēm atmosfērā.

SĒRS, SELĒNS, TELORS

126. Sērs dabā. Sēra iegūšana. Sērs (*sulfur*) dabā sastopams kā brīvā veidā (sēra tīrradņi), tā arī dažādos savienojumos. Padomju Savienībā sēra tīrradņu iegulas atrodas Turkmēnijā Karakuma tuksnesī, Uzbekijā, Volgas krastos. No aizrobežu valstīm vislielākās sēra atradnes ir ASV, Itālijā un Japānā.

Ļoti izplatīti ir sēra savienojumi ar dažādiem metāliem. Daudzi no tiem ir vērtīgas rūdas (piemēram, svina spīde PbS , cinka māns ZnS , vara spīde Cu_2S), un tās izmanto krāsaino metālu iegūšanai.

No sēra savienojumiem dabā ir izplatīti arī sulfāti, galvenokārt kalcija un magnija sulfāti. Sēra savienojumi atrodas arī augu un dzīvnieku organismos.

Kopējais sēra saturs Zemes garozā ir aptuveni 0,1%.

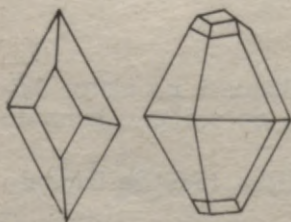
Tīrradņu sērs satur piemaisījumus, kuru atdalīšana pamatojas uz sēra spēju viegli izkust. Taču sērs, kuru iegūst, kausējot no rūdas (piku sērs), parasti vēl satur daudz piemaisījumu. Šādu sēru pēc tam attīra, pārtvaicējot rafinēšanas krāsnīs, kur tas tiek sakarsēts līdz viršanas temperatūrai. Sēra tvaiki nonāk ar ķieģeļiem izklātā kamerā. Sākumā, kamēr kamera ir auksta, sērs tieši pāriet cietā stāvoklī un nogulsnējas uz kameras sienām gaiši dzeltena pulvera veidā (*sēra ziedi*). Kad kamera sasilst līdz temperatūrai, kas augstāka par $120^\circ C$, sēra tvaiki kondensējas par šķidrumu, kuru no kameras izlaiž veidņos. Tajos tas sastingst stieniņu veidā. Šādā veidā iegūto sēru sauc par *gabalu sēru*.

Svarīgs sēra iegūšanas avots ir *pirīts* FeS_2 , kuru sauc arī par dzelzs kolčedānu, un polimetāliskās rūdas, kuras satur vara, cinka un citu krāsaino metālu sēra savienojumus. Sēru (t. s. gāzes sēru) iegūst arī no gāzēm, kas rodas ogļu koksēšanā un gazificēšanā.

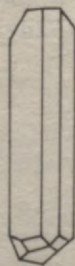
127. Sēra īpašības un izmantošana. Parastajā spiedienā sērs veido trauslus dzeltenus kristālus, kuru kušanas temperatūra ir $112,8^\circ C$, blīvums — $2,07 g/cm^3$. Sērs nešķīst ūdenī, bet samērā labi šķīst sērogleklī, benzīnā un dažos citos šķīdumos. Šķīdumam iztvaikojot, sērs izdalās no šķīduma caurspīdīgu, dzeltenu rombiskās sistēmas kristālu veidā.

Tie ir oktaedri, kuriem parasti daļa virsotņu vai šķautņu ir it kā nogrieztas (112. att.). Šo sēra modifikāciju sauc par *rombisko sēru*.

Citas formas kristālus iegūst, ja lēni atdzesē izkausētu sēru un, kad tas daļēji sacietējis, nolej šķidro sēru, kas vēl nav spējījis sacietēt. Šādos apstākļos trauka sienas pārklājas ar gariem, tumšdzelteniem adatveida



112. att. Rombiskā sēra kristāli.



113. att. Monoklīnā sēra kristāls.

monoklinās sistēmas kristāliem (113. att.). Šo sēra modifikāciju sauc par *monoklīno sēru*. Tā blīvums ir $1,96 \text{ g/cm}^3$, kušanas temperatūra $119,3^\circ\text{C}$; šī modifikācija ir stabila tikai temperatūrās, kas augstākas par 96°C . Zemākās temperatūrās monoklīnā sēra kristāli kļūst gaišāki un pārvēršas rombiskā sēra oktaedros.

Nosakot sēra molekulmasu pēc sēra benzola šķīdumu sasaldēšanas temperatūras pazeminājuma, var secināt, ka sēra molekulas sastāv no astoņiem atomiem (S_8). No tādām pašām S_8 molekulām, kurām ir gredzenveida uzbūve, veidoti rombiskā un monoklīnā sēra kristāli. Tātad sēra kristālisko modifikāciju atšķirīgās īpašības nosaka nevis dažāda atomu skaits molekulās (kā tas ir, piemēram, skābekļa un ozona molekulām), bet atšķirīgā kristālu struktūra.

Interesantas ir izmaiņas, kuras notiek ar sēru, ja to lēni silda līdz viršanas temperatūrai. $112,8^\circ\text{C}$ temperatūrā tas kūst, pārvēršoties dzeltenā, laistīgā šķīdumā. Turpinot karsēšanu, šķidrums kļūst tumšāks un nokrāsojas sarkanbrūnā krāsā, bet aptuveni 250°C temperatūrā kļūst tik viskozs, ka to nevar izliet no trauka. Temperatūrās virs 300°C šķidrās sērs atkal kļūst laistīgs, bet tā tumšā krāsa nemainās. Kad temperatūra sasniedz $444,6^\circ\text{C}$, sērs sāk vārieties, veidojot oranždzeltenus tvaikus. Sēru atdzesējot, novērojamas tās pašas parādības pretējā secībā.

Aprakstītās pārvērtības var izskaidrot šādi. Temperatūrās, kas ir augstākas par $150 \dots 160^\circ\text{C}$, sēra gredzenveida molekulas S_8 sāk pārtrūkt. Radušās atomu ķēdītes savienojas cita ar citu — izveidojas garas virknes, un kausējuma viskozitāte stipri palielinās. Tālāk paaugstinot temperatūru, šīs ķēdes satrūkst un sēra viskozitāte atkal samazinās.

Ja izkausētu sēru, kas sakarsēts līdz viršanai, tievā strūkliņā ielej aukstā ūdenī, tas pārvēršas mikstā, brūnā gumijai līdzīgā masā, no kuras var izstiept pavedienus. Šo sēra modifikāciju sauc par *plastisko sēru*. Tas jau pēc dažām stundām kļūst trausls, dzeltens un pakāpeniski pārvēršas rombiskajā sērā.

Sēra tvaikos, paaugstinoties temperatūrai, atomu skaits sēra molekulā pakāpeniski samazinās: $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_6 \rightarrow \text{S}_4 \rightarrow \text{S}_2 \rightarrow \text{S}$. $800 \dots 1400^\circ\text{C}$ temperatūrā sēra tvaiki galvenokārt sastāv no S_2 molekulām, bet 1700°C temperatūrā — no sēra atomiem.

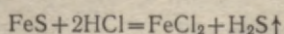
Sērs ir tipisks nemetāls. Ar daudziem metāliem, piemēram, ar varu, dzelzi un cinku sērs savienojas tieši, izdaloties lielam siltuma daudzumam. Tas savienojas arī gandrīz ar visiem nemetāliem, taču ne tik viegli un enerģiski, kā ar metāliem.

Sēru plaši izmanto tautas saimniecībā. Gumijas rūpniecībā tas nepieciešams kaučuka pārvēršanai gumijā; vērtīgās īpašības kaučuks iegūst tikai pēc tam, kad to sajauc ar sēru un sakarsē līdz noteiktai temperatūrai. Šādu procesu sauc par kaučuka vulkanizāciju (sk. 477. lpp.). Kaučuku, kurš satur ļoti daudz sēra, sauc par *ebonitu*. Tas ir labs elektroizolators.

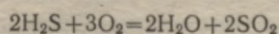
Sēra ziedu veidā sēru izmanto dažu augu kaitēkļu iznīcināšanai. To lieto arī sērkociņu ražošanai, ultramarīna (zilā krāsa), sēroglekļa un daudzu citu vielu iegūšanai. Zemēs, kur ir bagātas sēra atradnes, to izmanto sērskābes ražošanai.

128. Sērūdeņradis. Sulfīdi. Augstā temperatūrā sērs reagē ar ūdeņradi, veidojot gāzi — sērūdeņradi.

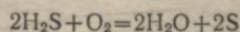
Sērūdeņradi parasti iegūst, iedarbojoties ar atšķaidītām skābēm uz metālu sulfīdiem, piemēram, uz dzelzs sulfīdu:



Sērūdeņradis ir bezkrāsaina gāze ar raksturīgu pūstoša olbaltuma smaku. Tas ir nedaudz smagāks par gaisu un sašķīdinās $-60,3^\circ\text{C}$ temperatūrā, bet sacietē $-85,6^\circ\text{C}$ temperatūrā. Gaisā sērūdeņradis deg ar zilganu liesmu, veidojot sēra(IV) oksīdu un ūdeni:



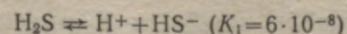
Ja sērūdeņraža liesmā ievieto kādu priekšmetu, piemēram, porcelāna bļodiņu, liesmas temperatūra stipri pazeminās un sērūdeņradis oksidējas tikai līdz brīvam sēram, kas veido uz bļodiņas dzeltenu nosēdumu:



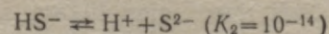
Sērūdeņradis viegli uzliesmo; tā maisījums ar gaisu eksplodē. *Sērūdeņradis ir ļoti indīgs.* Ilgstoši ieelpojot gaisu, kas satur pat nelielu daudzumu šīs gāzes, notiek smaga saindēšanās.

20°C temperatūrā vienā tilpumā ūdens izšķīst 2,5 tilpumi sērūdeņraža. Sērūdeņraža šķīdumu ūdenī sauc par *sērūdeņraža ūdeni*. Ja šim ūdenim piekļūst gaiss, tad, it īpaši gaismas iedarbībā, tas kļūst duļķains, jo no tā izdalās sērs. Tas notiek, sērūdeņradim oksidējoties ar gaisa skābekli (sk. iepriekšējo reakciju). Sērūdeņraža ūdens šķīdumam piemīt skābes īpašības.

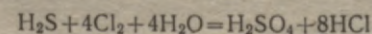
Sērūdeņradis ir vāja divvērtīga skābe. Tā disociē pakāpeniski, galvenokārt pirmajā stadijā:



Otrajā stadijā disociācija notiek ārkārtīgi vāji:

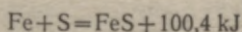


Sērūdeņradis ir spēcīgs reducētājs. Spēcīgu oksidētāju iedarbībā tas oksidējas līdz sēra(IV) oksīdam vai līdz sērskābei; oksidēšanas pakāpe ir atkarīga no reakcijas apstākļiem — temperatūras, šķīduma pH, oksidētāja koncentrācijas. Tā, piemēram, sērūdeņradim reaģējot ar hloru, parasti rodas sērskābe:

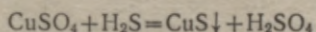


Sērūdeņradis dabā sastopams vulkāniskajās gāzēs un minerāl-avotu ūdeņos. Tas veidojas, sadaloties bojā gājušu dzīvnieku un augu olbaltumvielām, kā arī pūstot pārtikas atkritumiem.

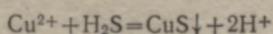
Sērūdeņraža normālos sāļus sauc par sulfīdiem. Tos var iegūt dažādi. Viena no šādām metodēm ir metālu tieša savienošana ar sēru. Tā, piemēram, sajaucot dzelzs skaidiņas ar sēra pulveri un maisījumu vienā vietā sakarsējot, var viegli izraisīt dzelzs reakciju ar sēru. Tālāk šī reakcija noris patvaļīgi, izdaloties lielam siltuma daudzumam:



Daudzus sulfīdus var iegūt, iedarbojoties ar sērūdeņradi uz ūdenī šķīstošiem metālu sāļiem. Tā, piemēram, laižot sērūdeņradi caur kāda vara(II) sāls šķīdumu, rodas melnas vara(II) sulfīda nogulsnes:



vai jonu vienādojuma veidā:

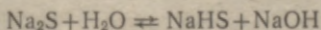


Lai gan reakcijā rodas skābe, tomēr CuS izdalās nogulšņu veidā — vara(II) sulfīds nešķīst ne ūdenī, ne atšķaidītās skābēs. Taču, ja ar sērūdeņradi iedarbojas uz kāda dzelzs(II) sāls šķīdumu, nogulsnes nerodas — dzelzs(II) sulfīds nešķīst ūdenī, bet šķīst skābēs. Šo atšķirību nosaka tas, ka CuS šķīdības reizinājums ir daudz mazāks nekā FeS šķīdības reizinājums (sk. 16. tab. 237. lpp.). Par metālu sulfīdu iedarbību ar skābēm sīkāk pastāstīts 244. lappusē.

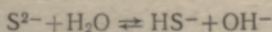
Daži sulfīdi šķīst ūdenī, piemēram, Na₂S un K₂S. Saprotams, ka tos nevar iegūt no atbilstošo metālu sāļiem, iedarbojoties uz tiem ar sērūdeņradi vai citiem sulfīdiem.

Sulfīdu atšķirīgo šķīdību izmanto analitiskajā ķīmijā metālu frakcionētai izgulsnēšanai no to sāļu šķīdumiem.

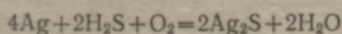
Tā kā sulfīdi ir vājas skābes sāļi, tie hidrolizējas. Tā, piemēram, Na₂S šķīstot ūdenī, tas hidrolizējas gandrīz pilnīgi un rodas skābais sāls — nātrija hidrogēnsulfīds:



vai



Gaisā un ūdenī, kas satur sērūdeņradi, sudraba un vara priekšmeti nomelnē. Tas notiek tādēļ, ka tie pārklājas ar attiecīgā sulfīda kārtiņu. Oksidētājs šajā gadījumā ir skābeklis, kas atrodas gaisā vai ir izšķīdis ūdenī:



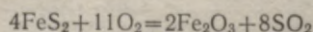
Ja kāda sulfīda, piemēram, nātrija sulfīda šķīdumu krata kopā ar sēru, sērs tajā izšķīst. Pēc šķīduma iztvaicēšanas iegūst atlikumu, kurā kopā ar nātrija sulfīdu atrodas arī savienojumi, kas satur daudz sēra — no Na_2S_2 līdz Na_2S_5 . Šādus savienojumus sauc par polisulfīdiem.

Starp sulfīdiem ir daudz mainīga sastāva savienojumu. Tā, piemēram, dzelzs(II) sulfīda sastāvs var mainīties no $\text{FeS}_{1,01}$ līdz $\text{FeS}_{1,14}$.

Dabiskie sulfīdi ir krāsaino un reto metālu rūdu pamatsastāvdaļa. Šīs rūdas plaši izmanto metalurģijā. Dažas no tām izmanto arī par izejvielu sērskābes iegūšanai. Tādā pašā veidā izmanto arī dabisko polisulfīdu — pīritu FeS_2 (sk. 126. un 129. §).

Sārnu un sārmzemju metālu sulfīdus izmanto ķīmiskajā un vieglajā rūpniecībā. Tā, piemēram, Na_2S , CaS un BaS izmanto ādu rūpniecībā apspalvojuma noņemšanai no ādām. Sārmzemju metālu, cinka un kadmija sulfīdus izlieto par luminoforu pamatsastāvdaļu (sk. 591. lpp.). Dažiem sulfīdiem piemīt pusvadītāju īpašības un tos izmanto elektronikā.

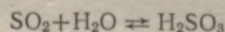
129. Sēra(IV) oksīds. Sērpaskābe. Sēra(IV) oksīds (sēra dioksīds) SO_2 veidojas, sēram degot gaisā vai skābeklī. To iegūst arī, karsējot gaisā (apdedzinot) metālu sulfīdus, piemēram, pīritu:



Pēc šīs reakcijas sēra(IV) oksīdu parasti iegūst rūpniecībā (par citiem SO_2 rūpnieciskās iegūšanas paņēmieniem sk. 370. lpp.).

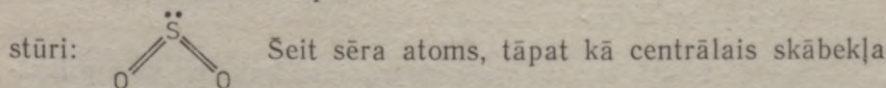
Sēra(IV) oksīds ir bezkrāsaina gāze ar asu degoša sēra smaku. Tas samērā viegli kondensējas par bezkrāsainu šķidrumu, kura viršanas temperatūra $-10,0^\circ\text{C}$. Šķīdram SO_2 iztvaikojot, stipri pazeminās temperatūra (līdz -50°C).

Sēra(IV) oksīds labi šķīst ūdenī (aptuveni 40 tilpumi SO_2 vienā tilpumā ūdens 20°C temperatūrā); pie tam SO_2 daļēji reaģē ar ūdeni un rodas sērpaskābe:



Karsējot SO_2 šķīdība samazinās un reakcijas līdzsvars novirzās pa kreisi; pakāpeniski viss sēra(IV) oksīds atkal izdalās no šķīduma.

SO_2 molekulas uzbūve ir analoga ozona molekulas uzbūvei. Molekulas sastāvā ietilpstošo atomu kodoli veido vienādsānu trīsstūri:

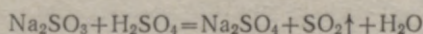


atoms ozona molekulā, atrodas sp^2 hibridizācijas stāvoklī un leņķis OSO tuvs 120° . Molekulas plaknei perpendikulāri orientētā sēra atoma p_z orbitāle nepiedalās hibridizācijā. Šī orbitāle un skābekļa atoma analogi orientētās p_z orbitāles veido trīscentru π saiti.

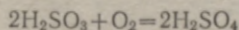
Elektronu pāris, kas veido šo saiti, pieder visiem trim molekulas atomiem.

Sēra (IV) oksīdu izlieto sērskābes iegūšanai, kā arī (ievērojami mazākus daudzumus) salmu, vilnas, zīda balināšanai un par dezinficējošu līdzekli (pelējuma sēņu iznīcināšanai pagrabos, vīna mucās, raudzēšanas kublos).

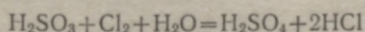
Sērpaskābe H_2SO_3 ir ļoti nestabils savienojums. Tā pastāv tikai ūdens šķīdumā. Sērpaskābi nevar izdalīt no šķīduma, jo tā sadalās par SO_2 un ūdeni. Tā, piemēram, iedarbojoties ar koncentrētu sērskābi uz nātrija sulfītu, rodas nevis sērpaskābe, bet izdalās sēra (IV) oksīds:



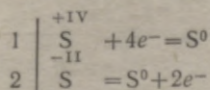
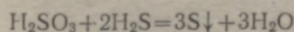
Sērpaskābes šķīdums jāpasargā no gaisa piekļuves, jo tas absorbē gaisa skābekli un sērpaskābe lēni oksidējas par sērskābi:



Sērpaskābe ir labs reducētājs. Tā, piemēram, brīvus halogēnus tā reducē par halogēnūdeņražskābēm:



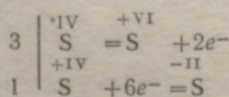
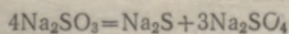
Taču reaģējot ar stipriem reducētājiem, sērpaskābe var būt oksidētājs. Tās reakcija ar sērūdeņradi galvenokārt noris saskaņā ar šādu reakcijas vienādojumu:



Tā kā sērpaskābe ir divvērtīga skābe ($K_1 \approx 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$), tā veido divas sāļu rindas: normālos sāļus — sulfītus un skābos sāļus — hidroģēnsulfītus.

Tāpat kā sērpaskābe, arī sulfīti un hidroģēnsulfīti ir reducētāji. Tiem oksidējoties, rodas sērskābes sāļi — sulfāti.

Aktīvāko metālu sulfīti karsējot sadalās un veido sulfīdus un sulfātus (pašoksidēšanās-pašreducēšanās reakcija):

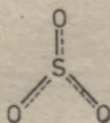


Kālija un nātrija sulfītus izmanto dažu materiālu balināšanai, tekstilrūpniecībā audumu krāsošanā un fotogrāfijā. $Ca(HSO_3)_2$ šķīdumu (šis sāls eksistē tikai šķīdumā) izlieto koksnē pārstrādei tā sauktajā sulfītelulozē, no kuras ražo papīru.

130. Sēra(VI) oksīds. Sērskābe. Sēra(IV) oksīds var pievienot skābekli un pārvērsties sēra(VI) oksidā (sēra trioksidā). Parastos apstākļos šī reakcija noris ārkārtīgi lēni. Daudz ātrāk un vieglāk tā noris paaugstinātā temperatūrā katalizatoru klātienē.

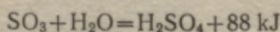
Sēra(VI) oksīds ir bezkrāsains, laistīgs šķidrums, kura blīvums $1,92 \text{ g/cm}^3$, viršanas temperatūra $44,7^\circ\text{C}$ un kurš kristalizējas $16,8^\circ\text{C}$ temperatūrā. Ja sēra(VI) oksīdu ilgstoši uzglabā (it īpaši mitruma zīmju klātienē), tas pārvēršas citā modifikācijā — garos, zīdainos kristālos.

Brīvas SO_3 molekulas (gāzveida stāvoklī) veido it kā regulāru trīsstūri, kura centrā atrodas sēra atoms, bet virsotnēs — skābekļa atomi. Tāpat kā SO_2 molekulā, arī SO_3 molekulā sēra atoms atrodas sp^2 hibridizācijas stāvoklī, tātad visu četru SO_3 molekulā ietilpstošo atomu kodoli atrodas vienā plaknē, bet OSO valences leņķi ir 120° :

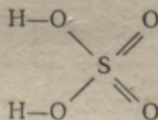


SO_3 molekulā sēra atomu ar skābekļa atomiem saista trīs divcentru σ saites un viena četrcentru π saite (salīdzināt ar SO_2 molekulas struktūru 129. §). Turklāt skābekļa atomu nedalītie $2p$ elektroni pāri un sēra atoma brīvās $3d$ orbitāles var veidot papildu kovalentās saites, tāpat kā Cl_2 molekulā (sk. 336. lpp.).

Sēra(VI) oksīdam reaģējot ar ūdeni, rodas sērskābe:



Sērskābes molekulai ir šāda struktūra:



Bezūdens H_2SO_4 ir eļļains šķidrums, kas kristalizējas $10,3^\circ\text{C}$ temperatūrā.

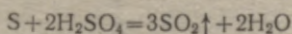
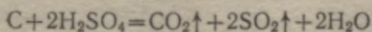
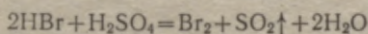
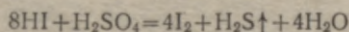
Karsējot no bezūdens sērskābes (tā sauktā monohidrāta) atšķēlas SO_3 , kurš izdalās. Atšķēšanās noris tik ilgi, kamēr rodas azeotropais šķidrums. Tas satur 98,3% (pēc masas) H_2SO_4 un 1,7% (pēc masas) ūdens. Šis šķidrums vārās un pārtvaicējas, neizmainoties tā sastāvam, $338,8^\circ\text{C}$ temperatūrā. Azeotropo šķidrumu iegūst arī, pārtvaicējot atšķaidītu sērskābi. Šajā gadījumā pārtvaicējas galvenokārt ūdens un tik ilgi, kamēr skābes koncentrācija sasniedz 98,3% (pēc masas).

Sērskābei šķīstot ūdenī, veidojas hidrāti un izdalās ļoti liels siltuma daudzums. Tādēļ koncentrēta sērskābe ar ūdeni jāatšķaida

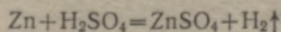
ļoti uzmanīgi. Lai neizšļakstītos šķīduma virsējais sakarsušais slānis, sērskābe, kas ir smagāka viela, jālej ūdenī nelielām porcijām vai tievā strūkļiņā. Nekādā gadījumā nedrīkst liet ūdeni sērskābē!

Sērskābe stipri absorbē ūdens tvaiku, tādēļ to bieži lieto gāzu sausēšanai. Ar sērskābes spēju absorbēt ūdens tvaiku izskaidrojama arī daudzu organisko vielu, it īpaši ogļhidrātu (celuloze, cukurs u. c.) pārogļošanās, ja uz tiem iedarbojas ar koncentrētu sērskābi. Ogļhidrātos ūdeņradis un skābeklis ietilpst tādās pašās attiecībās kā ūdenī. Sērskābe saista ogļhidrātu ūdeņradi un skābekli, kuri veido ūdeni, bet ogleklis izdalās oglekļa veidā.

Koncentrēta sērskābe, it īpaši, ja tā ir karsta, ir enerģisks oksidētājs. Tā oksidē HI un HBr (bet neoksidē HCl) par brīviem halogēniem, ogli — par CO₂, sēru — par SO₂. Minētās reakcijas attēlo šādi vienādojumi:

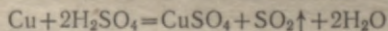


Sērskābe ar metāliem reaģē dažādi atkarībā no skābes koncentrācijas. Atšķaidīta sērskābe oksidē ar savu ūdeņraža jonu. Tādēļ tā reaģē tikai ar tiem metāliem, kas spriegumu rindā atrodas pirms ūdeņraža, piemēram:

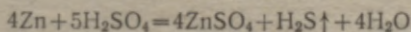
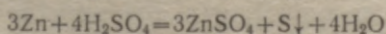
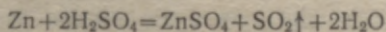


Taču svins nešķīst atšķaidītā sērskābē, jo izveidojies sāls PbSO₄ ir nešķīstošs.

Koncentrētas sērskābes reakcijās oksidētājs ir S(VI). Tas oksidē metālus, kas spriegumu rindā atrodas līdz sudrabam (ieskaitot). Sērskābes reducēšanās produkti var būt dažādi atkarībā no metāla aktivitātes un no reakcijas apstākļiem (skābes koncentrācija, temperatūra). Reaģējot ar mazaktīviem metāliem, piemēram, ar varu, sērskābe reducējas par SO₂:

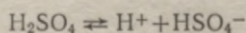


Sērskābei reaģējot ar aktīvākiem metāliem, reducēšanās produkts var būt gan SO₂, gan brīvs sērs, gan arī sērūdeņradis. Tā, piemēram, koncentrētai sērskābei reaģējot ar cinku, var norisēt šādas reakcijas:

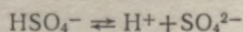


Par sērskābes iedarbību uz dzelzi sk. 242. §.

Sērskābe ir stipra divvērtīga skābe. Nelielas koncentrācijas šķīdumos pirmā disociācijas stadija noris praktiski pilnīgi:



Otrā disociācijas stadija

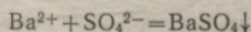


noris mazākā mērā. Sērskābes otrās disociācijas stadijas konstante K_2 , kas izteikta ar jonu aktivitāti, ir 10^{-2} .

Tā kā sērskābe ir divvērtīga skābe, tā veido divas sāļu rindas. Sērskābes normālos sāļus sauc par sulfātiem, bet skābos sāļus — par hidrogēnsulfātiem.

Vairums sērskābes sāļu diezgan labi šķīst ūdenī. Praktiski nešķīstoši sulfāti ir bārija sulfāts BaSO_4 , stroncija sulfāts SrSO_4 un svina(II) sulfāts PbSO_4 . Kalcija sulfāts CaSO_4 ir mazšķīstošs. Šķīdības reizinājums BaSO_4 ir $1,1 \cdot 10^{-10}$, SrSO_4 — $3,2 \cdot 10^{-7}$, PbSO_4 — $1,5 \cdot 10^{-8}$, CaSO_4 — $1,3 \cdot 10^{-4}$.

Bārija sulfāts nešķīst ne tikai ūdenī, bet arī atšķaidītās skābēs. Tādēļ baltu skābēs nešķīstošu nogulšņu veidošanās, ja uz kādu šķīdumu iedarbojas ar bārija sāli, liecina par SO_4^{2-} klātieni šajā šķīdumā:



Tādējādi šķīstošos bārija sāļus izmanto par reaģentiem sulfātjona pierādīšanai.

Tālāk apskatīsim nozīmīgākos sērskābes sāļus.

Nātrija sulfāts Na_2SO_4 no ūdens šķīdumiem kristalizējas ar desmit ūdens molekulām ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Nātrija sulfāta kristālhidrātu sauc par *glaubersāli*. Tā tas nosaukts par godu holandiešu ārstam un ķīmiķim I. Glauberam, kurš pirmais to ieguva, iedarbojoties ar sērskābi uz nātrija hlorīdu. Bezūdens nātrija sulfātu izmanto stikla rūpniecībā.

Kālija sulfāts K_2SO_4 ir bezkrāsaini kristāli, kas labi šķīst ūdenī. K_2SO_4 veido daudzus dubultsāļus, galvenokārt, alaunus (sk. tālāk).

Magnija sulfātu MgSO_4 satur jūras ūdens. No šķīdumiem tas kristalizējas hidrāta $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ veidā.

Kalcija sulfāts CaSO_4 dabā sastopams lielos daudzumos minerāla *ģipša* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veidā. Ja ģipsi karsē līdz $150 \dots 170^\circ\text{C}$, tas zaudē $\frac{3}{4}$ kristalizācijas ūdens un pārvēršas tā sauktajā *apdedzinātajā ģipsī* jeb *alabastrā* $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ja apdedzināto ģipsi ieliec ūdenī, izveidojot šķīdru miklu, tas diezgan ātri sacietē, atkal pārvēršoties $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Šis īpašības dēļ ģipsi izmanto lējumu formu un dažādu priekšmetu atveidojumu izgatavošanai, kā arī par saistvielu sienu un griestu apmetumiem. Ķirurģijā kaulu lūzumu gadījumos lieto ģipša pārsējus.

Bezūdens kalcija sulfātu sauc par *anhidritu*.

Vitrioli. Par vitrioliem sauc vara, dzelzs, cinka un dažu citu metālu sulfātu kristālhidrātus.

Vara vitriols $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veido zilus kristālus. To izmanto metālu elektrolītiskai pārklāšanai ar varu, dažu minerālkrāsu izgatavošanai, kā arī par izejvielu citu vara savienojumu iegūšanai. Lauksaimniecībā atšķaidītu vara vitriola šķīdumu lieto augu apmieglošanai un sēklas kodināšanai, lai iznīcinātu kaitīgo sēņu sporas.

Par *dzelzs vitriolu* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sk. 655. lpp.

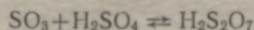
Alauni. Ja alumīnija sulfāta $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ šķīdumam pievieno kālija sulfāta K_2SO_4 šķīdumu un ļauj kristalizēties, tad no šķīduma izdalās skaisti, bezkrāsaini kristāli, kuru sastāvs ir $\text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ jeb $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Tas ir *kālija alumīnija alauns** — kālija sulfāta un alumīnija sulfāta dubultsāls.

Dubultsāļi eksistē tikai cietā veidā. Kālija alumīnija alauna ūdens šķīdumā atrodas K^+ , Al^{3+} un SO_4^{2-} joni.

Alumīnija vietā alauna sastāvā var ietilpt citi trīsvērtīgie metāli — dzelzs, hroms, bet kālija vietā — nātrijs vai amonija grupa. Tā, piemēram, kālija hroma alaunam ir šāds sastāvs: $\text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

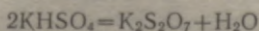
Pirosērskābe. Oleums. Sēra(VI) oksīda šķīdumu sērskābē sauc par *oleumu*. To plaši izmanto rūpniecībā, piemēram, naftas produktu attīrīšanai, kā arī dažu krāsvielu un sprāgstvielu ražošanā.

Oleumā daļa SO_3 molekulu ir savienojušās ar sērskābi, veidojot *pirosērskābi* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$:

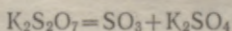


Oleumu atdzesējot, pirosērskābe izdalās bezkrāsainu kristālu veidā.

Pirosērskābes sāļus — disulfātus jeb pirosulfātus iegūst, karšējot hidrogēnsulfātus, piemēram:



Karšējot pirosulfātus temperatūrās, kas augstākas par to kušanas temperatūru, tie sadalās — izdalās SO_3 un veidojas sulfāts:



131. Sērskābes iegūšana un izmantošana. Rūpniecībā sērskābi iegūst, oksidējot sēra(IV) oksīdu SO_2 par sēra(VI) oksīdu SO_3 un pēc tam SO_3 šķīdinot ūdenī.

Sērskābes ražošanai nepieciešamo sēra(IV) oksīdu tehnikā iegūst ar dažādām metodēm. Viena no izplatītākajām metodēm ir pirīta apdedzināšana gaisa plūsmā (sk. 364. lpp.).

Padomju Savienībā pirīta vietā parasti apdedzina *flotācijas pirītu* — vara rūdu (ar zemu vara saturu) flotācijas produktu (sk.

* Par kālija alumīnija alauna izmantošanu sk. 605. lpp.

510. lpp.) un *ogļaino piritu*, ko iegūst, bagātinot akmeņogles, kurām ir augsts sēra saturs.

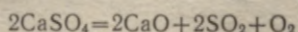
Pirīta apdedzināšanā radies dzelzs(III) oksīds tiek aizvākts no krāsnīm, un to var izmantot dzelzs iegūšanai, bet sēra(IV) oksīda maisījumu ar gaisa skābekli un slāpekli laiž caur attīrīšanas aparātiem, kuros tas atbrīvojas no putekļiem un citiem piemaisījumiem.

Sēra(IV) oksīdu iegūst arī, sadedzinot sēru. Šajā gadījumā rodas gāze, kas nesatur kaitīgus piemaisījumus, tādēļ nav nepieciešami attīrīšanas aparāti, un sērskābes ražošana ievērojami vienkāršojas.

Svarīgs sēra(IV) oksīda iegūšanas avots ir krāsainās metalurģijas rūpnīcu izplūdes gāzes. Šīs SO₂ iegūšanas metodes nozīmi var ilustrēt ar to, ka izkausējot 1 t vara, rodas 7,5 t SO₂, no kura var iegūt 10 t sērskābes.

Lielus SO₂ daudzumus atdala no dūmgāzēm, it īpaši no tām, kas rodas, sadedzinot akmeņogles, kuras satur daudz sēra.

Par SO₂ iegūšanas izejvielu izmanto arī ģipsi CaSO₄·2H₂O un anhidrītu CaSO₄. Šie minerāli 1350...1400 °C temperatūrā sadalās, veidojot SO₂:



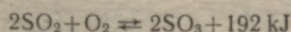
Ja noteiktās proporcijās sajauc ģipsi, dzelzs(III) oksīdu Fe₂O₃, alumīnija oksīdu Al₂O₃ un silīcija dioksīdu SiO₂ un maisījumu karsē, vienlaikus iegūst sēra(IV) oksīdu un cementu.

Sērskābes ražošanā SO₂ oksidē pēc divām metodēm — kontaktmetodes un nitrozes metodes.

Kontaktmetode pamatojas uz skābekļa pievienošanu sēra(IV) oksīdam, šīm gāzēm saskaroties (nonākot kontaktā) ar katalizatoru. Obligāts priekšnosacījums reakcijas veiksmīgai norisei ir pilnīga piemaisījumu atdalīšana no reaģējošām gāzēm. Pat niecīgi dažu vielu (arsēna, fosfora savienojumi u. c.) piemaisījumi «saindē» katalizatoru, un tas strauji zaudē savu aktivitāti.

Par katalizatoru SO₂ oksidēšanai izmanto vanādija(V) oksīdu V₂O₅.

Iegūstot sērskābi pēc kontaktmetodes, sēra(IV) oksīda un gaisa maisījumu pēc piemaisījumu atdalīšanas ievada sildītājā, kuru apsilda no kontaktaparāta izplūstošās gāzes, bet pēc tam gāzu maisījums nonāk kontaktaparātā. Uz katalizatora notiek SO₂ oksidēšanās par SO₃ un izdalās ievērojams siltuma daudzums:



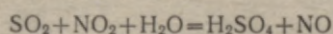
Skābekļa daudzuma palielināšana maisījumā paaugstina SO₃ iznākumu, novirzot reakcijas līdzsvaru pa labi. 450 °C temperatūrā un skābekļa pārākumā SO₃ iznākums sasniedz 95...97%.

Kontaktaparātā iegūto sēra(VI) oksīdu laiž caur 96...98% sērskābi, kura, piesātinoties ar SO₃, pārvēršas oleumā.

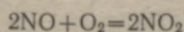
Krievijā sērskābes ražošana pēc kontaktmetodes pirmoreiz tika realizēta Pēterburgā Tenteļevas rūpnīcā (tagad rūpnīca «Красный химик»). Šīs rūpnīcas ķīmiķu izstrādātā sistēma bija viena no tā laika pilnīgākajām sērskābes iegūšanas sistēmām un kļuva pazīstama visā pasaulē. Pēc šīs sistēmas tika izveidoti kontaktpaparāti daudzās valstīs, arī Japānā un ASV.

Nitrozes metode. Sērskābes iegūšanas kontaktmetodi sāka izmantot samērā nesen. Līdz tam sērskābi ieguva tikai ar nitrozes metodi, kura pamatojas uz sēra(IV) oksīda oksidēšanu ar slāpekļa(IV) oksīdu NO_2 ūdens klātienē.

Gāzveida slāpekļa(IV) oksīds reaģē ar sēra(IV) oksīdu saskaņā ar šādu reakcijas vienādojumu:



NO_2 atdod sēra(IV) oksīdam daļu skābekļa un pārvēršas citā gāzē — slāpekļa(II) oksīdā NO . Tas reaģē ar gaisa skābekli un atkal rodas slāpekļa(IV) oksīds:



un to no jauna izmanto SO_2 oksidēšanai.

Tādējādi sērskābes ražošanā NO ir katalizators, kas paātrina sēra(IV) oksīda oksidēšanos.

Rūpniecībā ražo vairāku šķirņu sērskābi, kas atšķiras ar koncentrāciju, kā arī ar piemaisījumu saturu. Galvenokārt ražo sērskābi, kuras koncentrācija ir 91...94% un blīvums 1,825...1,84 g/cm³.

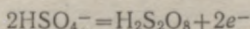
Sērskābe ir viens no svarīgākajiem ķīmiskās pamatrūpniecības produktiem. Ķīmiskās pamatrūpniecības produkti ir arī citas skābes, sārmis, sāļi, minerālmēsli un hlors. Sērskābi galvenokārt patērē minerālmēsļu ražošanā. To izlieto arī citu skābju iegūšanai, organiskajā sintēzē, sprāgstvielu ražošanā, petrolejas, naftas eļļu un koksas ķīmiskās rūpniecības produktu (benzola, toluola) attīrīšanai, krāsu izgatavošanā, melno metālu kodināšanai (rūsas noņemšanai).

Līdz Oktobra revolūcijai sērskābes ražošanas apjoms Krievijā bija ļoti niecīgs salīdzinājumā ar citām valstīm. 1913. gadā visu rūpniecību kopprodukcija bija tikai aptuveni 145 tūkst. tonnas.

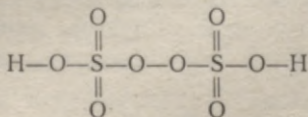
Pēc revolūcijas stāvoklis krasi mainījās. Vecās rūpnīcas paplašināja un apgādāja ar jaunu iekārtu. Tika izveidota izejvielu bāze sērskābes ražošanai un uzceltas vairākas jaunas rūpnīcas. Tas ļāva ievērojami palielināt sērskābes ražošanu.

Gads	Tūkst. t
1940	1587
1964	7647
1976	20 000

132. Peroksisērskābe. Elektrolizējot 50% sērskābes šķīdumu, pie katoda izlādējas ūdeņraža joni, bet pie anoda — HSO_4^- joni. Joni HSO_4^- , zaudējot savus lādiņus, savienojas pa divi un veido *peroksisērskābi* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Peroksisērskābe ir ūdeņraža peroksīda atvasinājums, kā arī starpprodukts, kas rodas, H_2O_2 iegūstot ar elektroķīmisko paņēmieni (sk. 117. §). Peroksisērskābes uzbūvi var attēlot ar šādu formulu:

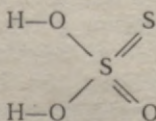


Tāpat kā ūdeņraža peroksīdā, arī peroksisērskābē divi skābekļa atomi saistīti ar kovalento saiti, veidojot peroksīdiem raksturīgo skābekļa «tiltiņu» —O—O—. Šāda veida skābju kopīgs nosaukums ir *peroksiskābes*. Tās pazīstamas ne tikai sēram, bet arī vairākiem citiem elementiem. Peroksiskābju pētišanā lielu ieguldījumu devis Ļ. Pīsarževskis.*

Visas peroksiskābes, tāpat kā peroksīdi, ir spēcīgi oksidētāji.

Peroksisērskābes sāļus — persulfātus izmanto tehnikā, kā arī par balinātājiem un par oksidētājiem laboratorijās.

133. Tiosērskābe. Ja nātrija sulfīta Na_2SO_3 ūdens šķīdumu vāra kopā ar sēru un sēra pārpalikumu nofiltrē, tad, šķīdumu atdzesējot, no tā izdalās bezkrāsaini, caurspīdīgi jaunas vielas kristāli, kuru sastāvs atbilst formulai $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Šī viela ir *tiosērskābes* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ** nātrija sāls. Tiosērskābes uzbūvi var attēlot ar šādu struktūrformulu:



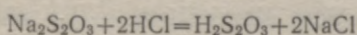
Tiosērskābe ir nestabila viela. Jau istabas temperatūrā tā sadalās. Daudz stabilāki ir tās sāļi — *tiosulfāti*. No tiem visvairāk izmanto nātrija tiosulfātu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kuram tiek lietots arī nepareizs nosaukums — hiposulfīts.

* Ļevs Pīsarževskis (1874—1938) — zinātnieks un pedagogs, plaši izmantojis fizikas sasniegumus ķīmisko procesu izpētē un izskaidrošanā. Viņa nozīmīgākie darbi veltīti peroksīdu un peroksiskābju pētišanai, šķīdumu teorijas izstrādāšanai, elektronu teorijas izmantošanai ķīmijā un galvanisko elementu teorijas izstrādāšanā.

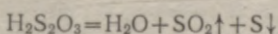
** Vienas, kuras radušās no skābekli saturošām skābēm, aizvietojojot tajās visu skābekli vai daļu skābekļa ar sēru, sauc par *tioskābēm*, bet tām atbilstošos sāļus — par *tiosāļiem*. Tā, piemēram, tiosērskābi var uzskatīt par sērskābi, kuras molekulā viena skābekļa atoma vietā atrodas sēra atoms. Tādēļ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pieņemts saukt par tiosērskābi.

Pievienojot nātrija tiosulfāta šķīdumam kādu skābi, piemēram, sālsskābi, jūtama sēra(IV) oksīda smaka un pēc kāda laika šķīdums kļūst duļķains, jo izdalās sērs.

Acīm redzot, sākumā veidojas tiosērskābe:

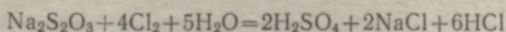


kura tālāk sadalās saskaņā ar šādu reakcijas vienādojumu:

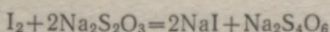


Pētot nātrija tiosulfāta īpašības, var secināt, ka tā sastāvā ietilpstošajiem sēra atomiem ir dažādas oksidēšanas pakāpes — vienam sēra atomam tā ir +6, otram -2.

Nātrija tiosulfāts ir reducētājs. Hlors, broms un citi spēcīgi oksidētāji to oksidē par sērskābi vai tās sāļiem, piemēram,



Ar mazāk stipriem oksidētājiem tiosulfāta oksidēšanās notiek citādi. Tā, piemēram, joda iedarbībā nātrija tiosulfāts oksidējas par *tetrationskābes* $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ sāli:



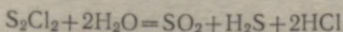
Uz šo reakciju pamatojas viena no kvantitatīvās ķīmiskās analīzes metodēm (jodometrija), ar kuru nosaka dažu oksidētāju un reducētāju saturu.

Tetrationskābe $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ pieder pie politionskābju grupas. Tās ir divvērtīgas skābes ar vispārīgo formulu $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, kur x var būt no 2 līdz 6, bet iespējams arī lielāks skaitlis. Politionskābes ir nestabilas skābes un eksistē tikai ūdens šķīdumos. Politionskābju sāļi — politionāti ir stabilākas vielas; daži no tiem ir iegūti kristāliskā veidā.

Nātrija tiosulfātu izmanto fotogrāfijā par fiksāžu (sk. 547. lpp.), tekstilrūpniecībā hlora atlieku saistīšanai pēc audumu balināšanas, kā arī medicīnā un veterinārijā.

134. Sēra savienojumi ar halogēniem. Laižot hloru caur izkausētu sēru, veidojas sēra(I) hlorīds. Tas ir šķīdums, kas vārās 137°C temperatūrā. Šī savienojuma molekulmasa, kā norāda tvaiku blīvums, atbilst formulai S_2Cl_2 .

Sēra(I) hloridā izšķīst līdz 66% sēra (pēc masas). Ūdens sadala S_2Cl_2 , veidojot sēra(IV) oksīdu, hlorūdeņradi un sērūdeņradi:



Sēra(I) hlorīdu izmanto kaučuka vulkanizēšanai.

Pazīstami vēl divi sēra savienojumi ar hloru (SCl_2 un SCl_4), kuriem nav praktiskas nozīmes. Ar fluoru sērs veido gāzveida sēra(VI) fluorīdu SF_6 , bet ar bromu — sēra(I) bromīdu S_2Br_2 .

135. Selēns. Telūrs. Selēns (*selenium*) dabā ir maz izplatīts. Zemes garozā selēna saturs ir 0,00006% (pēc masas). Tā savienojumi

dabā sastopami kā piemaisījumi sēra savienojumos ar metāliem (PbS, FeS₂ u. c.). Tādēļ selēnu iegūst no atkritumiem, kas rodas sērskābes rūpniecībā, vara elektrolītiskajā rafinēšanā un dažos citos procesos.

Telūrs (*tellurium*) pieder pie retajiem elementiem — tā saturs Zemes garozā ir tikai 0,000001% (pēc masas).

Brīvā stāvoklī selēns, tāpat kā sērs, veido vairākas alotropiskās modifikācijas, no kurām pazīstamākais ir *amorvais selēns* — sarkanbrūna pulverveida viela un *pelēkais selēns*, kas veido trauslus kristālus ar metālisku spīdumu.

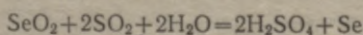
Arī telūram pazīstama kā amorfā modifikācija, tā arī kristāliskā modifikācija — gaišpelēki kristāli, kuriem piemīt metāliskais spīdums.

Selēns ir tipisks pusvadītājs (sk. 190. §). It īpaši svarīga selēna — pusvadītāja īpašība ir tā elektrovadītspējas krasa palielināšanās, ja to apgaismo. Selēna un metāla vadītāja saskares vietā izveidojas *sprostsplānis*, t. i., ķēdes daļa, caur kuru strāva var plūst tikai vienā virzienā. Šo īpašību dēļ no selēna gatavo taisngriežus un fotoelementus ar sprostsplāni. Telūrs arī ir pusvadītājs, taču tā izmantošana ir vairāk ierobežota. Dažu metālu selenīdiem un telurīdiem arī piemīt pusvadītāju īpašības, un tos lieto elektronikā. Telūru nelielos daudzumos lieto par leģējošo piedevu svinam, jo tas uzlabo svina mehāniskās īpašības.

Selēnūdeņradis H₂Se un *telūrūdeņradis* H₂Te ir bezkrāsainas gāzes ar pretīgu smaku. To ūdens šķīdumi ir skābes, kuru disociācijas konstantes ir nedaudz lielākas nekā sērūdeņraža disociācijas konstante.

Ķīmiskajā ziņā selēnūdeņradis un telūrūdeņradis ir ļoti līdzīgi sērūdeņradim. Tāpat kā sērūdeņradis, tie ir stipri reducētāji. Karsējot tie sadalās, pie tam H₂Te ir nestabilāks par H₂Se. Tāpat kā halogēnūdeņražu rindā, sestās grupas galvenajā apakšgrupā elementu savienojumu stabilitāte samazinās šādi: H₂O → H₂S → H₂Se → H₂Te. Selēnūdeņražskābes un telūrūdeņražskābes sāļi — selenīdi un telurīdi pēc šķīdības ūdenī un skābēs ir līdzīgi sulfīdiem. Iedarbojoties uz selenīdiem un telurīdiem ar stiprām skābēm, var iegūt selēnūdeņradi un telūrūdeņradi.

Sadedzinot selēnu un telūru gaisā vai skābeklī, iegūst oksīdus SeO₂ un TeO₂, kuri parastos apstākļos ir cietas vielas. Tiem atbilstošās skābes ir *selēnpaskābe* H₂SeO₃ un *telūrpaskābe* H₂TeO₃. Atšķirībā no sēra(IV) oksīda SeO₂ un TeO₂ pārsvarā piemīt oksidētāju īpašības un tie viegli reducējas līdz brīvam selēnam un telūram, piemēram:



Stipru oksidētāju iedarbībā selēna(IV) un telūra(IV) oksīdus var pārvērst atbilstoši selēnskābē H₂SeO₄ un telūrskābē H₂TeO₄.

Selēnskābe H_2SeO_4 pieder pie stiprām skābēm. Tāpat kā sērskābe, tā ir maz gaistoša, enerģiski savienojas ar ūdeni, pārņem organiskas vielas un tai piemīt stipras oksidētāju īpašības. Tās sāļi selenāti ir ļoti līdzīgi sulfātiem. Šīs skābes bārija un svina sāļi, tāpat kā atbilstošie sērskābes sāļi, ir nešķīstoši.

Telūrskābe H_2TeO_4 atšķirībā no selēnskābes un sērskābes ir ļoti vāja skābe. No šķīduma tā izdalās ortotelūrskābes kristālu veidā, kuru sastāvs ir H_6TeO_6 . Tā ir sešvērtīga skābe, kura veido vairākus sāļus, piemēram, sudraba ortotelurātu Ag_6TeO_6 . Karsējot no ortotelūrskābes atšķēļas divas ūdens molekulas un tā pārvēršas divvērtīgajā telūrskābē H_2TeO_4 .

Visi selēna un telūra savienojumi ir indīgi.

XIV nodaļa

**PIEKTĀS GRUPAS
GALVENĀ APAKŠGRUPA**

Periodiskās sistēmas V grupas galvenajā apakšgrupā atrodas *slāpeklis, fosfors, arsēns, antimons* un *bismuts*.

Šos elementus, kuru atomu ārējā elektronu čaulā ir pieci elektroni, visumā var uzskatīt par nemetāliem. Taču to spēja pievienot elektronus izteikta ievērojami vājāk nekā VI un VII grupas atbilstošajiem elementiem.

Tā kā šīs grupas elementu atomu ārējā elektronu čaulā ir 5 elektroni, to augstākā pozitīvā oksidēšanas pakāpe ir +5, bet zemākā negatīvā oksidēšanas pakāpe -3. Šo elementu relatīvi vājākās elektronegativitātes dēļ to saite ar ūdeņradi ir mazāk polāra nekā VI un VII grupas elementu saite ar ūdeņradi. Tādēļ no šo elementu ūdeņraža savienojumiem ūdens šķīdumos neatšķēļas ūdeņraža joni, tātad šiem savienojumiem nepiemīt skābju īpašības.

Slāpekļa apakšgrupā, palielinoties elementu kārtas skaitlim, to fizikālās un ķīmiskās īpašības mainās tāpat kā iepriekš apskatītajās grupās. Taču, tā kā slāpeklim salīdzinājumā ar skābekli un it īpaši ar fluoru nemetālu īpašības ir izteiktas vājāk, tad šo īpašību pavājināšanās, pārejot uz nākamajiem elementiem, saistīta ar elementu metālu īpašību pastiprināšanos. Metālu īpašības parādās jau arsēnam, antimonam aptuveni vienādi izteiktas gan metālu, gan nemetālu īpašības, bet bismutam metālu īpašības izteiktas vairāk nekā nemetālu īpašības.

Šīs apakšgrupas elementu svarīgākās fizikālās konstantes dotas 28. tabulā.

28. tabula

Slāpekļa un tā analoģu dažas īpašības

	Slāpeklis	Fosfors	Arsēns	Antimons	Bismuts
Atoma ārējās elektronu čaulas uzbūve	2s ² 2p ³	3s ² 3p ³	4s ² 4p ³	5s ² 5p ³	6s ² 6p ³
Atoma jonizācijas enerģija (eV)	14,53	10,49	9,82	8,64	7,3
Relatīvā elektronegativitāte	3,07	2,2	2,1	1,8	1,7
Atoma rādiuss (nm)	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
Kušanas temperatūra (°C)	-210,0	44,1*	**	630,5	271,3
Viršanas temperatūra (°C)	-195,8	257	**	1634	1550
Blīvums (g/cm ³)	0,81***	1,83*	5,72****	6,68	9,80

* Baltajam fosforam.

** Sublimējas 615 °C temperatūrā.

*** Šķidrājam slāpeklim -196 °C temperatūrā.

**** Pelēkajam arsēnam.

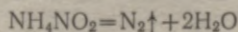
SLĀPEKLIS

136. Slāpeklis dabā. Slāpekļa iegūšana un īpašības. Liela daļa slāpekļa (*nitrogenium**) dabā atrodas brīvā veidā. Brīvs slāpeklis ir viena no galvenajām gaisa sastāvdaļām. Gaisā ir 78,2% (pēc tilpuma) slāpekļa. Slāpekļa neorganiskie savienojumi dabā nav sastopami lielos daudzumos; izņēmums ir nātrijs nitrāts (nātrijs salpetris) NaNO_3 , kas veido milzīgus slāņus Klusā okeāna piekrastē Cīlē. Augsne satur niecīgu daudzumu slāpekļa, galvenokārt slāpekļskābes sāļu veidā. Taču komplicētu organisko savienojumu — olbaltumvielu veidā slāpeklis ietilpst visu dzīvo organismu sastāvā. Pārvērtības, kurām pakļautas olbaltumvielas augu un dzīvnieku šūnās, ir visu dzīvības procesu pamats. Bez olbaltumvielas nav dzīvības, un, tā kā slāpeklis ir olbaltumvielu pamatsastāvdaļa, saprotams, cik liela nozīme šim elementam ir dzīvajā dabā.

Kopējais slāpekļa saturs Zemes garozā (ieskaitot hidrosfēru un atmosfēru) ir 0,04% (pēc masas).

Slāpekļa iegūšana no gaisa pamatojas galvenokārt uz slāpekļa atdalīšanu no skābekļa. Rūpniecībā to realizē, iztvaicējot šķidro gaisu speciālās iekārtās.

Laboratorijā parasti lieto slāpekli, kurš atrodas balonos zem paaugstināta spiediena vai Djuāra traukos. Slāpekli var iegūt, sadalot dažus tā savienojumus, piemēram, amonija nītritu NH_4NO_2 , kurš sadalās, jau nedaudz karsējot:



Slāpekļa molekulā N_2 atomi saistīti ar trīskāršo saiti. N_2 molekulas disociācijas enerģija ir ļoti liela (946 kJ/mol), tādēļ slāpekļa termiskā disociācija sākas ļoti augstā temperatūrā (3000 °C temperatūrā disociē aptuveni 0,1% N_2).

Slāpeklis ir bezkrāsaina gāze, kurai nav smakas un kura visai maz šķīst ūdenī. N_2 ir nedaudz vieglāks par gaisu — 1 l slāpekļa masa ir 1,25 g.

Molekulārais slāpeklis ir ķīmiski mazaktīva viela. Istabas temperatūrā tas reaģē tikai ar litiju. Slāpekļa mazā aktivitāte izskaidrojama ar tā molekulu lielo stabilitāti. Tādēļ reakcijām, kurās piedalās slāpeklis, nepieciešama augsta aktivācijas enerģija. Taču paaugstinātā temperatūrā tas reaģē ar daudziem metāliem, piemēram, ar magniju, kalciju un titānu. Ar ūdeņradi slāpeklis reaģē augstā temperatūrā un spiedienā katalizatora klātienē. Slāpekļa reakcija ar skābekli sākas 3000...4000 °C temperatūrā.

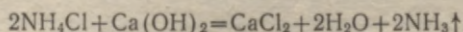
Ja dzīvniekus ievieto slāpekļa atmosfērā, tie ātri iet bojā, tomēr nevis tādēļ, ka slāpeklis būtu indīgs, bet gan skābekļa trūkuma dēļ.

* Slāpekļa latīniskā nosaukuma *nitrogenium* burtiskais tulkojums ir «salpetri radošais».

Slāpekli galvenokārt izlieto amonjaka un dažu citu savienojumu sintēzei. Ar slāpekli piepilda elektriskās spuldzes. To izmanto inertas vides radišanai rūpniecībā, lai nodrošinātu dažu ķīmisko reakciju norisi, kā arī viegli uzliesmojošu šķidrumu pārsūknešanā.

137. Amonjaks. Amonija sāļi. Slāpekļis ar ūdeņradi veido vairākus savienojumus. No tiem nozīmīgākais ir amonjaks — bezkrāsaina gāze ar raksturīgu asu smaku («ožamā spirta» smaka).

Laboratorijā amonjaku parasti iegūst, karsējot amonija hlorīdu NH_4Cl kopā ar dzēstajiem kaļķiem $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Reakcija noris šādi ar šādu vienādojumu:



Izdalīties amonjaks satur ūdens tvaiku, tādēļ to sausē, laižot caur natronkaļķiem (kaļķu un nātrija sārmu maisījums).

Viena litra amonjaka masa normālos apstākļos ir 0,77 g. Tā kā šī gāze ir daudz vieglāka par gaisu, to viegli savākt otrādi apvērstos traukos.

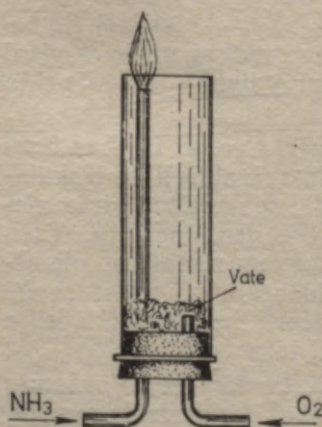
Atdzesējot līdz $-33,4^\circ\text{C}$ temperatūrai, amonjaks parastajā spiedienā pārvēršas bezkrāsainā šķidrumā, kurš sacietē $-77,8^\circ\text{C}$ temperatūrā.

Amonjaka molekulas elektronstruktūra un telpiskā uzbūve apskatīta 43. §. Šķidrā amonjakā NH_3 molekulas ($\mu = 1,48 \text{ D}$) savā starpā saistītas ar ūdeņraža saitēm. Tas nosaka amonjaka samērā augsto viršanas temperatūru ($-33,4^\circ\text{C}$), kas neatbilst tā mazajai molekulasai (17 a. m. v.).

Amonjaks ļoti labi šķīst ūdenī — istabas temperatūrā 1 tilpumā ūdens izšķīst aptuveni 700 tilpumi amonjaka. Koncentrēts šķīdums satur 25% (pēc masas) NH_3 , un tā blīvums ir $0,91 \text{ g/cm}^3$. Amonjaka šķīdumu ūdenī dažreiz sauc par *ožamo spirtu*. Parastais medicīniskais ožamais spirts satur 10% NH_3 . Paaugstinoties temperatūrai, amonjaka šķīdība samazinās, tādēļ karsējot tas izdalās no koncentrēta šķīduma. Šādā veidā dažkārt laboratorijas apstākļos iegūst nelielus daudzumus gāzveida amonjaka.

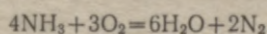
Zemā temperatūrā no amonjaka šķīduma var izdalīt kristālhidrātu $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, kurš kūst -79°C temperatūrā. Ir pazīstams arī kristālhidrāts $2\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$. Šajos kristālhidrātos ūdens un amonjaka molekulas savā starpā ir saistītas ar ūdeņraža saitēm.

Ķīmiskā ziņā amonjaks ir diezgan aktīvs; tas reaģē ar daudzām vielām.



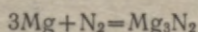
114. att. Amonjaka degšana skābeklī.

Amonjakā slāpeklim ir viszemākā oksidēšanas pakāpe (-3). Tādēļ amonjakam piemīt tikai reducētāja īpašības. Ja NH₃ laiž pa tievu cauruli, kura ievietota otrā — resnā caurulē, pa kuru plūst skābeklis (114. att.), tad amonjaku viegli aizdedzināt; tas deg ar bāli zilganu liesmu. Amonjakam degot, rodas ūdens un brīvs slāpeklis:

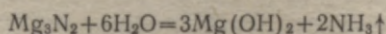


Citos apstākļos amonjaks var oksidēties līdz slāpekļa(II) oksīdam NO (sk. 143. §).

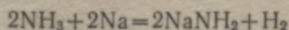
Atšķirībā no VI un VII grupas nemetālu savienojumiem ar ūdeņradi amonjakam nepiemīt skābju īpašības. Taču ūdeņraža atomi tā molekulā var aizvietoties ar metālu atomiem. Ūdeņradim pilnīgi aizvietojošies ar metālu, veidojas savienojumi, kurus sauc par nitrīdiem. Dažus no tiem, piemēram, kalcija un magnija nitrīdus, iegūst, slāpeklim augstā temperatūrā tieši reaģējot ar metāliem:



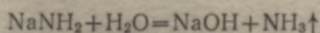
Ūdens klātienē daudzi nitrīdi pilnīgi hidrolizējas, veidojoties amonjakam un metāla hidroksīdam, piemēram:



Ja amonjaka molekulās ar metāla atomu aizvieto tikai vienu ūdeņraža atomu, iegūst metāla amidus. Tā, piemēram, laižot amonjaku pāri izkausētam nātrijam, var iegūt *nātrija amīdu* NaNH₂ bezkrāsainu kristālu veidā:

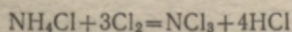


Ūdens nātrija amīdu sadala:



Tā kā nātrija amīdam piemīt stipras bāziskas īpašības un tas saista ūdeni, to izmanto dažās organiskajās sintēzēs, piemēram, krāsvielas indigo un dažu ārstniecības vielu ražošanā.

Amonjaka ūdeņradi var aizvietot arī ar halogēniem. Tā, piemēram, iedarbojoties uz koncentrētu amonija hlorīda šķīdumu ar hloru, iegūst *hloru nitrīdu* NCl₃:



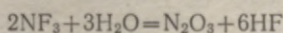
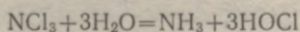
Hloru nitrīds ir smags, eļļains, eksplozīvs šķidrums.

Līdzīgas īpašības piemīt *joda nitrīdam*, kas rodas melna, ūdenī nešķīstoša pulvera veidā, amonjakam reaģējot ar jodu. Mitrš joda nitrīds nav bīstams, taču sauss NI₃ eksplodē no vismazākā pieskāriena, un izdalās violeti joda tvaiki.

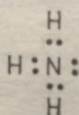
Ar fluoru amonjaks veido stabilu *slāpekļa fluorīdu* NF₃.

No 7. tabulas datiem (sk. 120. lpp.) redzams, ka hloram un jodam elektro-negativitāte ir mazāka, bet fluoram lielāka nekā slāpeklim. Tātad savienojumos

NCl_3 un NI_3 slāpekļa oksidēšanas pakāpe ir -3 , bet slāpekļa fluorīdā NF_3 tā ir $+3$. Tādēļ slāpekļa fluorīda īpašības atšķiras no hlora un joda nitrīdu īpašībām. Tā, piemēram, NCl_3 un NI_3 reakcijā ar ūdeni rodas amonjaks, bet NF_3 reakcijā ar ūdeni — slāpekļa(III) oksīds:

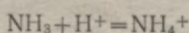


Amonjaka molekulā slāpekļa atoms ar trim kovalentajām saitēm saistīts ar trim ūdeņraža atomiem, pie tam slāpeklim ir viens nedalīts elektronu pāris:

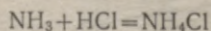


Slāpekļa atoms kā elektronu pāra donors pēc donorakceptorā mehānisma var veidot ceturto kovalento saiti ar citiem atomiem vai joniem, kuri ir elektronu akceptori. Ar to izskaidrojama amonjaka stipri izteiktā īpašība stāties pievienošanas reakcijās.

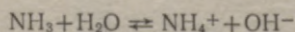
Amonjaka kompleksie savienojumi, kuri rodas pievienošanas reakcijās, apskatīti 200. un 201. §, kā arī XVIII nodaļā. Iepriekš (sk. 125. lpp.) jau iztīrāta NH_3 molekulas mijiedarbība ar ūdeņraža jonu, kuras rezultātā rodas amonija jons NH_4^+ :



Sajā reakcijā amonjaks ir protona akceptors un tātad no skābju un bāzu protolītiskās teorijas viedokļa (sk. 234. lpp.) uzrāda bāzu īpašības. Patiešām, reaģējot ar skābēm, kas atrodas brīvā veidā vai šķīdumā, amonjaks neitralizē tās, veidojot amonija sāļus. Tā, piemēram, amonjaka un sālsskābes reakcijā rodas amonija hlorīds NH_4Cl :



Amonjakam reaģējot ar ūdeni, rodas ne tikai amonjaka hidrāti, bet daļēji arī amonija jons:



Tā rezultātā šķīdumā palielinās OH^- jonu koncentrācija. Tieši tādēļ amonjaka ūdens šķīdumiem ir sārmaina reakcija. Taču tradicionāli amonjaka ūdens šķīdumu apzīmē ar formulu NH_4OH un sauc par amonija hidroksīdu, kā arī uzskata, ka šķīduma sārmainā reakcija izveidojas NH_4OH molekulu disociācijas rezultātā.

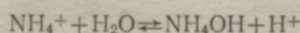
Amonjaks ir vāja bāze. 18°C temperatūrā tā jonizācijas līdzsvara konstante (sk. iepriekšējo vienādojumu) ir $1,8 \cdot 10^{-5}$. Vienā

litrā 1 M amonjaka ūdens šķīduma ir tikai 0,0042 ekvivalenti OH^- un NH_4^+ jonu. Šāda šķīduma pH 18°C temperatūrā ir 11,77.

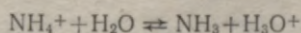
Vairums amonija sāļu ir bezkrāsaini un labi šķīst ūdenī. Pēc dažām īpašībām tie ir līdzīgi sārmu metālu sāļiem, it īpaši kālija sāļiem (K^+ un NH_4^+ jonu rādiusi ir aptuveni vienādi).

Tā kā amonjaka ūdens šķīdums ir vāja bāze, amonija sāļi šķīdumos hidrolizējas. To sāļu šķīdumiem, kuri veidojušies no amonjaka un stiprām skābēm, ir vāji skāba reakcija.

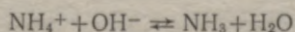
Amonija jona hidrolīzi parasti attēlo ar šādu vienādojumu:



Taču pareizāk šo procesu uzskatīt par apgriezenisku protona pāreju no amonija jona pie ūdens molekulas:

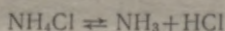


Ja kāda amonija sāls šķīdumam pievieno sārmu, H_3O^+ joni saistās ar OH^- joniem, veidojot ūdens molekulas, un hidrolīzes līdzsvars novirzās pa labi. Norisošo procesu var attēlot ar šādu reakcijas vienādojumu:



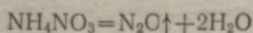
Šķīdumu karsējot, amonjaks izdalās — par to var viegli pārliecināties pēc raksturīgās smakas. Tādējādi amonija sāļus šķīdumā var konstatēt, karsējot šķīdumu kopā ar sārmu (amonija jona pierādīšanas reakcija).

Amonija sāļi ir termiski nestabili. Karsējot tie sadalās. Šī sadalīšanās var notikt apgriezeniski un neapgriezeniski. Tie amonija sāļi, kuru anjons nav oksidētājs vai arī tikai ļoti vāji uzrāda oksidētāja īpašības, sadalās apgriezeniski. Tā, piemēram, karsējot amonija hlorīdu, tas it kā pārtvaicējas — sadalās par amonjaku un hlorūdeņradi, kuri uz trauka vēsākajām daļām atkal savienojas, veidojot amonija hlorīdu:



Ja apgriezeniski sadalās negaistošu skābju amonija sāļi, izdalās tikai amonjaks. Taču, sajaucot sadalīšanās produktus — amonjaku un skābi, tie atkal savienojas. Šādi noris, piemēram, amonija sulfāta $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vai amonija fosfāta $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ sadalīšanās.

Tie amonija sāļi, kuru anjonam piemīt spilgti izteiktas oksidētāju īpašības, karsējot sadalās neapgriezeniski — noris oksidēšanās-reducēšanās reakcija, kurā amonija jons oksidējas, bet anjons reducējas. Šādi sadalās, piemēram, NH_4NO_2 (sk. 136. §) un amonija nitrāts:



Amonjaku un amonija sāļus plaši izmanto tautas saimniecībā. Kā jau minēts iepriekš, amonjaks, pastāvot pat nelielam

spiedienam (0,7...0,8 MPa), viegli pārvēršas šķidrumā. Tā kā, iztvaikojot šķidram amonjakam, tiek absorbēts liels siltuma daudzums (1,37 kJ/g), šķidro amonjaku lieto dažādās saldēšanas iekārtās.

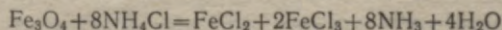
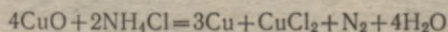
Amonjaka ūdens šķīdumu izmanto ķīmijas laboratorijās un rūpniecībā par vāju, viegli gaistošu bāzi, kā arī medicīnā un māj-saimniecībā. Taču lielāko daļu rūpniecībā iegūtā amonjaka izlieto slāpekļskābes un citu slāpekļa saturošu vielu ražošanai. Nozīmīgākās no šīm vielām ir slāpekļa minerālmēsli, it īpaši amonija sulfāts un nitrāts un karbamīds (sk. 418. lpp.).

Amonija sulfāts $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir labs minerālmēslojums un to ražo lielos daudzumos.

Amonija nitrātu NH_4NO_3 arī izmanto par minerālmēslojumu. Asimilējamā slāpekļa procentuālais saturs tajā ir lielāks nekā citos nitrātos un amonija sāļos.

Amonija nitrāts kopā ar degošām vielām veido eksplozīvus maisījumus (amonālus), kurus lieto spridzināšanas darbos.

Amonija hlorīdu (salmiaku) NH_4Cl lieto audumu krāsošanā un apdrukāšanā, metināšanā un alvošanā, kā arī galvaniskajos elementos. Amonija hlorīda izmantošana metināšanā pamatojas uz to, ka tas attīra metāla virsmu no oksīdu plēvītes un pie tīrā metāla labi piesaistās metinājums. Oksīdi, kas atrodas uz stipri sakarsētā metāla virsmas, saskaroties ar amonija hlorīdu, vai nu reducējas, vai arī pārvēršas hlorīdos. Tā kā hlorīdi ir gaistošāki nekā oksīdi, tie izdalās un metāla virsma kļūst tīra. Galvenos procesus, kuri notiek uz vara un dzelzs virsmas, var attēlot ar šādiem reakciju vienādojumiem:



Pirmā reakcija ir oksidēšanās-reducēšanās reakcija — varu, kurš ir mazāk aktīvs metāls nekā dzelzs, reducē amonjaks, kas rodas, karsējot NH_4Cl .

Šķidro amonjaku un ar to piesātinātos amonija sāļu šķīdumus izmanto par minerālmēslojumu. Šim minerālmēslojuma veidam raksturīgs paaugstināts slāpekļa saturs.

138. Atmosfēras slāpekļa saistīšana. Amonjaka iegūšana. Līdz pagājušā gadsimta beigām amonjaku rūpnieciski ieguva tikai kā akmeņogļu koksēšanas blakusproduktu. Akmeņoglēs ir 1...2% slāpekļa. Akmeņogļu sausajā pārtvaicē gandrīz viss slāpekļis izdalās amonjaka un amonija sāļu veidā. Amonjaku un amonija sāļus no citiem pārtvaices gāzveida produktiem atdala, laižot koksa gāzi caur ūdeni. No šī *amonjaka ūdens* amonjaku izdala, karsējot šķīdumu kopā ar kaļķiem.

Ilgu laiku amonjaka ūdens bija vienīgais amonjaka iegūšanas avots. Taču XX gadsimta sākumā tika izstrādātas jaunas amonjaka rūpnieciskās ieguves metodes, kas pamatojās uz atmosfēras slāpekļa saistīšanu. Lai novērtētu, kāda milzīga nozīme bija šiem

atklājumiem, jābūt skaidram priekšstatam par slāpekļa nozīmi dzīvības procesos.

Kā jau minēts, slāpekļis ir olbaltumvielu obligāta sastāvdaļa un nepieciešama visu dzīvo organismu barības viela. Taču, lai gan brīvā slāpekļa krājumi atmosfērā ir milzīgi un praktiski neizsmeļami, ne dzīvnieki, ne augi (ar nedaudziem izņēmumiem) nevar šo slāpekli tieši izmantot.

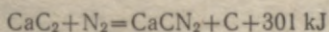
Augi uzņem slāpekli no augsnes, kurā tas atrodas galvenokārt dažādu organisko savienojumu veidā. Organiskie savienojumi pakāpeniski sadalās, pārvēršoties nitrātos vai amonija sāļos. Šie sāļi izšķīst ūdenī, kas atrodas augsnē, augu saknes uzsūc šos sāļus un augu šūnās no tiem veidojas olbaltumvielas.

Dzīvnieki nevar asimilēt slāpekli pat sāļu veidā. To barībai nepieciešamas augu vai citu dzīvnieku olbaltumvielas. Tādēļ dzīvnieku eksistence ir pilnīgi atkarīga no augiem; tikai ar augiem tie var uzņemt nepieciešamo slāpekli.

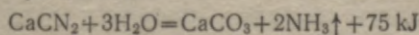
Augsnē parasti atrodas tikai nedaudz slāpekļa, kuru nepārtraukti uzņem augi. Novācot ražu, no laukiem tiek aizvākts arī slāpekļis, kuru augi uzņemuši no augsnes. Tādā veidā augsne noliesē un kļūst arvien neauglīgāka. Tādēļ, lai iegūtu labu ražu, augsnē pastāvīgi jāievada slāpekļis dažādu slāpekļa mēslojumu veidā.

Līdz pirmā pasaules kara sākumam (1914) par slāpekļa mēslojumu izmantoja galvenokārt nātrija salpetri (Čīles salpetri), kuru Eiropā ievada no Dienvidamerikas. Nātrija salpetris bija arī vienīgā izejviela, no kuras ieguva slāpekļskābi, kas bija nepieciešama sprāgstvielu un citu slāpekļa savienojumu ražošanai. Taču dabiskā salpetra krājumi bija ierobežoti, un salpetra ieguves vietas atradās tālu no galvenajām izmantošanas vietām, un tas bija jāeksportē. Tādēļ daudzū valstu ķīmiskajā rūpniecībā tika izvirzīts uzdevums par atmosfēras slāpekļa izmantošanu slāpekļa savienojumu iegūšanā. Šī uzdevuma veiksmīga atrisināšana bija viens no lielākajiem ķīmijas sasniegumiem XX gadsimta sākumā. Apmēram desmit gadu laikā tika apgūtas vairākas gaisa slāpekļa saistīšanas tehniskās metodes.

Pirmā no tām (1904) bija amonjaka iegūšanas ciānamīda metode, kura pamatojas uz slāpekļa spēju reagēt ar kalcija karbīdu CaC_2 augstā temperatūrā. Šajā reakcijā rodas *kalcija ciānamīds** CaCN_2 :



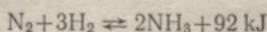
Kalcija ciānamīds ir pulverveida viela, kura ogles piemaisījumu dēļ ir tumši pelēka. Ja uz CaCN_2 iedarbojas ar ūdens tvaiku 0,6 MPa lielā spiedienā, tas viegli sadalās, veidojot amonjaku un kalcija karbonātu:



* Kalcija ciānamīdu $\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ var uzskatīt par ciānamīda $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ atvasinājumu.

Pirmā rūpnīca kalcija ciānamīda ražošanai ar jaudu 4 tūkst. t gadā tika uzcelta Itālijā 1906. gadā. 1921. gadā pasaulē ražoja 500 tūkst. t kalcija ciānamīda gadā. Taču pēc tam jaunu šādu rūpnīcu būvi tikpat kā pārtrauca, jo daudz lielāku nozīmi ieguva cita amonjaka rūpnieciskās ieguves metode — amonjaka sintēze no ūdeņraža un slāpekļa*.

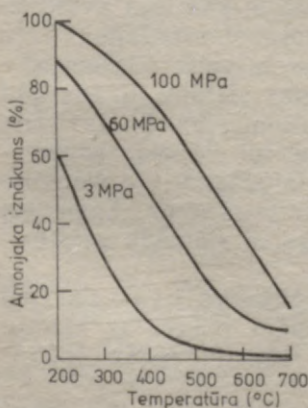
Istabas temperatūrā slāpekļis nereaģē ar ūdeņradi. Taču jau sen bija zināms, ka, laižot caur šo gāzu maisījumu elektriskās dzirksteles, rodas amonjaks. Sīkāk pētot šo reakciju, noskaidroja, ka tā ir apgriezeniska:



Augstā temperatūrā, kuru rada elektriskā izlāde, reakcijas līdzsvars ir novirzīts stipri pa kreisi, t. i., iegūtā amonjaka daudzums ir ļoti neliels. Visi mēģinājumi palielināt amonjaka iznākumu ilgu laiku palika nesekmīgi. Tikai XX gadsimta sākumā visbeidzot izdevās radīt apstākļus, kuros amonjaka iznākums ir pietiekams, lai realizētu šo procesu rūpnieciski. Izrādījās, ka šī procesa norisei nepieciešams augsts spiediens un zema temperatūra (sk. 64. §).

Taču zemās temperatūrās reakcijas ātrums ir tik mazs, ka būtu nepieciešams ļoti ilgs laiks, lai iegūtu lielāku daudzumu amonjaka. Procesa ātrumu izdevās palielināt, izmantojot katalizatorus. No daudzām izpētītajām vielām visefektīvākā izrādījās noteiktā veidā pagatavota poraina dzelzs, kura satur nedaudz alumīnija, kālija, kalcija un silīcija oksīdu.

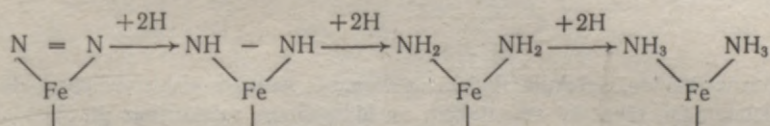
Amonjaku sintezē aptuveni 500 °C temperatūrā. Temperatūras izraisīto reakcijas līdzsvara nobīdi pa kreisi kompensē, paaugstinot spiedienu. Amonjaka iznākums līdzsvara stāvoklī atkarībā no sistēmas temperatūras un spiediena parādīts 115. attēlā. Viegli pārlicināties, ka vienu un to pašu amonjaka iznākumu var iegūt gan zemākā, gan augstākā temperatūrā, ja, paaugstinot temperatūru, palielina spiedienu. Taču, paaugstinot temperatūru, palielinās reakcijas ātrums un nepieciešamo amonjaka daudzumu iegūst daudz īsākā laikā.



115. att. Amonjaka iznākuma atkarība no temperatūras dažādos spiedienos.

* Mūsu dienās lielu daļu saražotā kalcija ciānamīda izmanto tieši par slāpekļa mēslojumu. Daļu kalcija ciānamīda pārstrādā karbamīdā (sk. 418. lpp.) un ciāna savienojumos. To lieto arī par defoliantu, t. i., par vielu, kura izraisa augu lapu nokrišanu un tādējādi atvieglo ražas novākšanu (piemēram, kokvilnas novākšanu).

Realizējot amonjaka sintēzi dzelzs katalizatora klātienē, reakcijas pirmajā stadijā dzelzs adsorbē ūdeņraža un slāpekļa molekulas. Ūdeņraža molekulas šajā procesā disociē atomos, bet slāpekļa molekulas kļūst nestabilākas — daļa saišu tajās pārtrūkst. Tālāk reakcija noris aptuveni pēc šādas shēmas:



Uz katalizatora virsmas izveidojušās amonjaka molekulas tiek aizvietotas ar slāpekļa molekulām un reakcija turpinās.

Visas amonjaka sintēzes rūpnieciskās iekārtas darbojas pēc cirkulācijas principa: reakcijā radušos gāzu maisījumu atdzesē, amonjaku kondensē un atdala, bet neizreagējušo slāpekli un ūdeņradi sajauc ar svaigu gāzu porciju un atkal ievada sintēzes kolonnā, utt. Izmantojot cirkulācijas principu, paaugstina sistēmas ražīgumu.

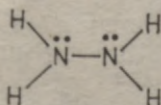
Amonjaka sintēzi var realizēt, pastāvot 15...100 MPa lielam spiedienam. Visvairāk izplatītas sistēmas, kurās spiediens ir vidēji liels (30 MPa), jo tās ir ekonomiski visizdevīgākās.

Mūsu dienās amonjaka sintēze ir galvenā atmosfēras slāpekļa saistīšanas metode.

139. Hidrazīns. Hidrosilamīns. Slāpekļūdeņražskābe. Slāpekļis ar ūdeņradi veido vēl dažus savienojumus, kuriem gan nav tik liela nozīme kā amonjakam. Svarīgākie no tiem ir šādi.

Hidrazīns N_2H_4 ir bezkrāsains šķidrums, kura viršanas temperatūra 113,5 °C. To iegūst, iedarbojoties ar nātrija hipohlorītu NaClO uz koncentrētu amonjaka šķīdumu.

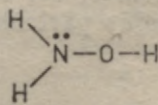
Hidrazīna struktūrformula ir šāda:



Hidrazīna molekulā katram slāpekļa atomam ir nedalīts elektronu pāris. Tādēļ hidrazīnam raksturīgas pievienošanas reakcijas. Tas labi šķīst ūdenī, bet, reaģējot ar skābēm, pēc donorakceptorā mehānisma pievieno vienu vai divus ūdeņraža jonus un veido divu veidu sāļus (piemēram, hidrazonija hlorīdus $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ un $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$). Tātad hidrazīnam piemīt bāzu īpašības.

Hidrazīns ir labs reducētājs. Hidrazīnam degot gaisā vai skābeklī, izdalās ļoti liels siltuma daudzums, tādēļ hidrazīnu izmanto par raķešu degvielas komponentu. Hidrazīns un visi tā atvasinājumi ir stipri indīgi.

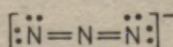
Hidroksilamīns NH_2OH ir bezkrāsaini kristāli, kuru kušanas temperatūra ir aptuveni 33°C . Tā struktūrformula ir šāda:



Hidroksilamīna molekulā slāpekļa atomam ir nedalīts elektronu pāris. Tādēļ hidroksilamīnam, tāpat kā amonjakam un hidrazīnam, raksturīgas pievienošanas reakcijas, kuras noris pēc donorakceptorā mehānisma. Hidroksilamīns labi šķīst ūdenī, ar skābēm veido sāļus, piemēram, hidroksilamonija hlorīdu $(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}$. Slāpekļa oksidēšanas pakāpe hidroksilamīnā ir -1 . Tādēļ tam piemīt gan reducētāja, gan oksidētāja īpašības. Taču raksturīgāka hidroksilamīnam ir reducēšanas spēja. NH_2OH lieto par reducētāju laboratorijās (galvenokārt sāļu veidā). Hidroksilamīnu izmanto arī dažu organisko vielu ražošanā.

Slāpekļūdeņražskābi HN_3 var iegūt, iedarbojoties ar slāpekļpaskābi uz hidrazīna ūdens šķīdumu. HN_3 ir bezkrāsains šķidrums (virš. temp. 36°C) ar asu smaku.

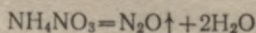
Slāpekļūdeņražskābe pieder pie vājām skābēm ($K=3 \cdot 10^{-5}$). Odens šķīdumā tā disociē H^+ un N_3^- jonus. Slāpekļūdeņražskābes anjonam N_3^- ir lineāra uzbūve. Tā elektronstruktūru var attēlot šādi:



Gan pati slāpekļūdeņražskābe, gan arī tās sāļi — azīdi ir ļoti eksplozīvi. Svina(II) azīdu $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ izmanto kapsulās-detonatoros.

140. Slāpekļa oksīdi. Slāpekļlis ar skābekli veido vairākus oksīdus; tos visus var iegūt no slāpekļskābes vai tās sāļiem.

Slāpekļa(I) oksīdu N_2O iegūst, karsējot amonija nitrātu:



Slāpekļa(I) oksīds ir bezkrāsaina gāze ar vāju smaržu un saldenū garšu. N_2O maz šķīst ūdenī — 20°C temperatūrā 1 tilpumā ūdens izšķīst 0,63 tilpumi N_2O .

Slāpekļa(I) oksīds ir termodinamiski nestabils savienojums. Tā Gibbsa rašanās standartenerģija ir pozitīva ($\Delta G^\circ_{\text{raš}} = 104 \text{ kJ/mol}$). Taču N_2O molekulā ir ļoti izturīgas saites, tādēļ reakcijām, kurās piedalās šī viela, ir augsta aktivācijas enerģija. Tā, piemēram, augsta ir N_2O sadalīšanās aktivācijas enerģija. Tāpēc istabas temperatūrā slāpekļa(I) oksīds ir stabils. Taču paaugstinātā temperatūrā tas sadalās par slāpekli un skābekli; sadalīšanās noris jo ātrāk, jo augstāka ir temperatūra.

Slāpekļa(I) oksīds nereaģē ne ar ūdeni, ne ar skābēm, ne ar bāzēm.

N₂O molekulas elektronstruktūra apskatīta 41. §.

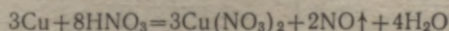
Ieelpojot nelielu daudzumu slāpekļa(I) oksīda, tiek nomākta sāpju sajūta, tādēļ dažkārt šo gāzi maisījumā ar skābekli lieto narkozei. Lielāks slāpekļa(I) oksīda daudzums uzbudina nervu sistēmu; šo gāzi agrāk sauca par «jautrības gāzi».

Slāpekļa(II) oksīds NO ir bezkrāsaina, grūti saspiežama gāze. Šķidrslāpekļa(II) oksīds vārās -151,7°C temperatūrā un sacietē -163,7°C temperatūrā. Ūdenī tas šķīst maz — 1 tilpumā ūdens 0°C temperatūrā izšķīst tikai 0,07 tilpumi NO.

Pēc ķīmiskajām īpašībām slāpekļa(II) oksīds pieder pie indierentajiem oksīdiem, jo tas neveido skābes.

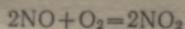
Tāpat kā N₂O, arī slāpekļa(II) oksīds ir termodinamiskā ziņā nestabils savienojums — tā Gibbsa rašanās standartenerģija ir pozitīva ($\Delta G_{\text{ras}}^{\circ} = 86,6 \text{ kJ/mol}$). Taču, arī tāpat kā N₂O, slāpekļa(II) oksīds istabas temperatūrā nesadalās, jo tā molekulas ir pietiekami stabilas. Un tikai temperatūrā, kas augstāka par 1000°C, tā sadalīšanās par slāpekli un skābekli noris ar ievērojamu ātrumu. Ļoti augstās temperatūrās (sk. 65. §) NO nesadalās pilnīgi, jo sistēmā NO—N₂—O₂ iestājas līdzsvars. Tādēļ slāpekļa(II) oksīdu var iegūt no vienkāršām vielām elektriskā loka temperatūrā (3000...4000°C).

Laboratorijā slāpekļa(II) oksīdu parasti iegūst, iedarbojoties ar 30...35% slāpekļskābi uz varu:

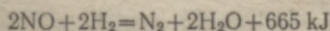


Rūpniecībā NO rodas kā starpprodukts slāpekļskābes ražošanā (sk. 143. §).

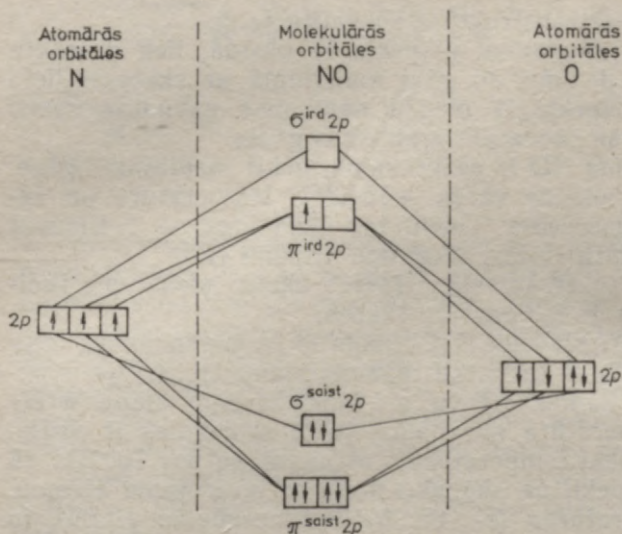
Slāpekļa(II) oksīds ir gan oksidētājs, gan reducētājs, t. i., tam raksturīga oksidētāja-reducētāja dualitāte. Spēcīgu oksidētāju iedarbībā tas oksidējas, bet spēcīgu reducētāju iedarbībā — reducējas. Tā, piemēram, ar gaisa skābekli NO viegli oksidējas par slāpekļa(IV) oksīdu:



Turpretī vienādu tilpumu NO un H₂ maisījums karsējot eksplodē:



Slāpekļa(II) oksīda NO molekulas elektronstruktūru vislabāk aprakstīt pēc MO metodes. 116. attēlā parādīta MO aizpildīšanās NO molekulā (salīdzināt ar N₂ un CO molekulu analogām shēmām — 51. un 53. att. 143. un 144. lpp.). NO molekulā ir par vienu elektronu vairāk nekā N₂ un CO molekulās — šis elektrons atrodas irdinošajā orbitālē $\pi^{1\text{rd}}2p$. Tātad saistošo elektronu skaits NO molekulā ir par 5 lielāks nekā irdinošo elektronu skaits. Tas atbilst saites kārtai 2,5 (5 : 2 = 2,5). Patiesi, NO molekulas disociācijas enerģija, tai disociējot atomos (632 kJ/mol), atrodas starp



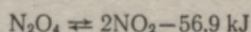
116. att. NO molekulas veidošanās enerģētiskā shēma.

O_2 molekulas (saites kārta 2) disociācijas enerģiju (498 kJ/mol) un N_2 molekulas (trīskāršā saite) disociācijas enerģiju (945 kJ/mol). Līdz ar to NO disociācijas enerģija ir tuva O_2^+ jona (saites kārta 2,5) disociācijas enerģijai — 644 kJ/mol (sk. 144. lpp.).

Ja no NO molekulas tiek atrauts viens elektrons, rodas NO^+ jons, kurš nesatur irdinošos elektronus; saites kārta šajā gadījumā pieaug līdz 3 (seši saistošie elektroni). Tādēļ NO^+ jona disociācijas enerģija (1050 kJ/mol) ir augstāka par NO molekulas disociācijas enerģiju un tuva CO molekulas (saites kārta 3) disociācijas enerģijai (1076 kJ/mol).

Slāpekļa(IV) oksīds NO_2 ir tumšbrūna, indīga gāze ar raksturīgu smaku. NO_2 viegli sašķīdinās par sarkanīgu šķidrumu (virš. temp. $21^\circ C$), kurš atdziestot pakāpeniski kļūst gaišāks un $-11,2^\circ C$ temperatūrā sasilst, veidojot bezkrāsainu kristālisku masu. Karsējot gāzveida slāpekļa(IV) oksīdu, tā krāsa, gluži otrādi, pastiprinās un $140^\circ C$ temperatūrā tas kļūst gandrīz melns. Slāpekļa(IV) oksīda krāsas maiņa paaugstinātā temperatūrā saistīta ar tā molekulmasas maiņu. Zemā temperatūrā NO_2 tvaiku blīvums aptuveni atbilst tā divkāršotai formulai — N_2O_4 . Temperatūru paaugstinot, tvaiku blīvums samazinās un $140^\circ C$ temperatūrā tas atbilst formulai NO_2 . Bezkrāsainie kristāli, kas eksistē $-11,2^\circ C$ un zemākās temperatūrās, sastāv no N_2O_4 molekulām. Karsējot N_2O_4 molekulas disociē, veidojot tumšbrūnas vielas — slāpekļa(IV) oksīda molekulas; pilnīga N_2O_4 disociācija noris $140^\circ C$ temperatūrā. Tādējādi temperatūras intervālā no $-11,2^\circ C$

līdz 140 °C NO₂ un N₂O₄ molekulas atrodas savstarpējā līdzsvara stāvoklī:

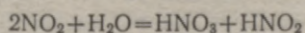


Temperatūrās, kas augstākas par 140 °C, sākas NO₂ disociācija par NO un skābekli.

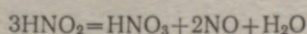
Slāpekļa(IV) oksīds ir ļoti enerģisks oksidētājs. Daudzas vielas deg NO₂ atmosfērā, atņemot tam skābekli. Sēra(IV) oksīdu NO₂ oksidē par sēra(VI) oksīdu. Uz šo reakciju pamatojas sērskābes iegūšana pēc nitrozes metodes (sk. 131. §).

NO₂ *tvaiki ir indīgi*. To ieelpošana izraisa stipru elpošanas ceļu iekaisumu un var radīt smagu saindēšanos.

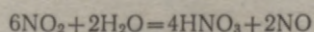
Ja NO₂ šķīdina ūdenī, tas reagē ar ūdeni, veidojot slāpekļskābi un slāpekļpaskābi:



Taču slāpekļpaskābe ir ļoti nestabila un ātri sadalās:

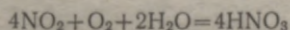


Tādēļ praktiski slāpekļa(IV) oksīda reakcija ar ūdeni, it īpaši ar karstu ūdeni, noris saskaņā ar šādu reakcijas vienādojumu:



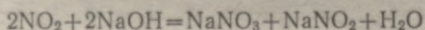
kuru var iegūt, saskaitot divus iepriekšējos vienādojumus (pirmais no šiem vienādojumiem iepriekš jāpareizina ar 3).

Izveidojies slāpekļa(II) oksīds gaisa klātienē tūlīt oksidējas par slāpekļa(IV) oksīdu un galarezultātā šajā reakcijā NO₂ pilnīgi pārvēršas slāpekļskābē:

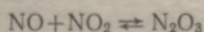


Šo reakciju tagad izmanto slāpekļskābes rūpnieciskai iegūšanai.

Ja slāpekļa(IV) oksīdu šķīdina sārmos, rodas slāpekļskābes un slāpekļpaskābes sāļu maisījums, piemēram:

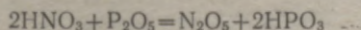


Slāpekļa(III) oksīds N₂O₃ ir tumšzils šķidrums, kas jau zemās temperatūrās sadalās par NO un NO₂. Ja atdzesē maisījumu, kas sastāv no vienādiem tilpumiem NO un NO₂, atkal rodas N₂O₃:



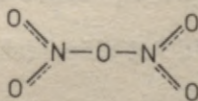
Slāpekļa(III) oksīdam atbilst slāpekļpaskābe HNO₂.

Slāpekļa(V) oksīds N₂O₅ ir balti kristāli, kas jau istabas temperatūrā pakāpeniski sadalās par NO₂ un O₂. To var iegūt, iedarbojoties ar fosfora(V) oksīdu uz slāpekļskābi:

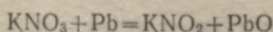


Slāpekļa(V) oksīds ir ļoti spēcīgs oksidētājs. Daudzas organiskās vielas, saskaroties ar N_2O_5 , uzliesmo. Slāpekļa(V) oksīds labi šķīst ūdenī, veidojot slāpekļskābi.

Cietā stāvoklī N_2O_5 molekula veidota no nitrātiona NO_3^- un nitronija jona NO_2^+ . Nitronija jonam ir tikpat elektronu, cik CO_2 molekulai, un, tāpat kā oglekļa(IV) oksīdam, tam ir lineāra uzbūve: $O=N^+-O$. Tvaika stāvoklī N_2O_5 molekula ir simetriska; tās uzbūvi var attēlot ar šādu valences shēmu, kurā ar punktētām līnijām parādītas trīscentru saites (salīdzināt ar slāpekļskābes molekulas valences shēmu 135. lpp.):

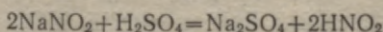


141. Slāpekļpaskābe. Ja karsē kālija vai nātrija nitrātu, tas zaudē daļu skābekļa un pārvēršas slāpekļpaskābes HNO_2 sāļi. Vieglāk sadalīšanās notiek svina klātienē, jo svins saista izdalījušos skābekli:

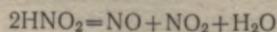


Slāpekļpaskābes sāļi — nitrīti ir ūdenī labi šķīstošas kristāliskas vielas (izņēmums — sudraba(I) nitrīts $AgNO_2$). Nātrija nitrītu $NaNO_2$ izmanto dažādu krāsvielu ražošanā.

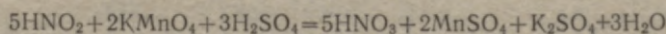
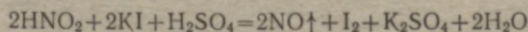
Ja iedarbojas uz kāda nitrīta šķīdumu ar atšķaidītu sērskābi, rodas brīva slāpekļpaskābe:



HNO_2 pieder pie vājām skābēm ($K=4 \cdot 10^{-4}$) un eksistē tikai ļoti atšķaidītā ūdens šķīdumā. Šādu šķīdumu koncentrējot vai karsējot, slāpekļpaskābe sadalās:



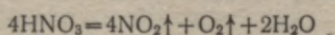
Slāpekļa oksidēšanas pakāpe slāpekļpaskābē ir +3, t. i., tā ieņem starpstāvokli starp slāpekļa zemāko un augstāko oksidēšanas pakāpi. Tādēļ HNO_2 piemīt gan oksidētāja, gan reducētāja īpašības (oksidētāja-reducētāja dualitāte). Reducētāju iedarbībā tā reducējas (parasti līdz NO), bet reakcijās ar oksidētājiem — oksidējas par HNO_3 , piemēram:



142. Slāpekļskābe. Tīra slāpekļskābe HNO_3 ir bezkrāsains šķidrums, kura blīvums ir $1,51 \text{ g/cm}^3$ un kurš -42°C temperatūrā sacietē caurspīdīgā kristāliskā masā. Slāpekļskābe, tāpat kā sāls-

skābe, gaisā «kūp», jo tās tvaiki ar gaisā esošo ūdens tvaiku veido sīkus miglas pilienus.

Slāpekļskābe nav noturīga viela. Jau gaismas iedarbībā tā pakāpeniski sadalās:



Jo augstāka temperatūra un jo koncentrētāka skābe, jo ātrāk noris sadalīšanās. Izdalīties slāpekļa(IV) oksīds šķīst skābē un piešķir tai brūnu krāsu.

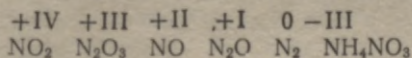
Slāpekļskābe pieder pie visstiprākajām skābēm; atšķaidītos šķīdumos tā pilnīgi sadalās par H^+ un NO_3^- joniem.

Raksturīga slāpekļskābes īpašība ir tās spilgti izteiktā oksidēšanas spēja. Slāpekļskābe ir viens no enerģiskākajiem oksidētājiem. Tā oksidē daudzus nemetālus, pārvēršot tos atbilstošajās skābēs. Tā, piemēram, sērs, ja to vāra kopā ar slāpekļskābi, pakāpeniski pārvēršas sērskābē, fosfors — fosforskābē. Kvēlojoša ogļe, ja to iegremdē koncentrētā HNO_3 , spilgti uzliesmo.

Slāpekļskābe reaģē gandrīz ar visiem metāliem (izņēmumi — zelts, platīns, tantāls, rudijs, irīdijs), pārvēršot tos nitrātos, bet dažus metālus — oksīdos.

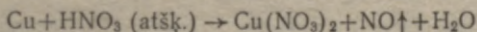
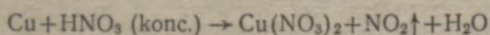
Koncentrētā HNO_3 dažus metālus pasivē. Jau M. Lomonosovs atklāja, ka dzelzs, kas viegli šķīst atšķaidītā slāpekļskābē, nešķīst aukstā koncentrētā HNO_3 . Vēlāk tika noskaidrots, ka analogi slāpekļskābe iedarbojas uz hromu un alumīniju. Šie metāli koncentrētās slāpekļskābes iedarbībā kļūst pasīvi (sk. 100. §).

Slāpekļa oksidēšanas pakāpe slāpekļskābē ir +5. Slāpekļskābe, reaģējot kā oksidētājs, veido dažādus reducēšanās produktus:

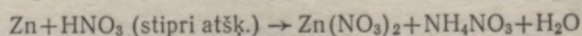
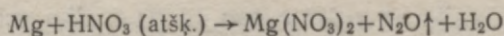


Kura no šīm vielām rodas, t. i., cik stipri reducējas slāpekļskābe katrā gadījumā, tas ir atkarīgs no reducētāja dabas un reakcijas apstākļiem, galvenokārt no skābes koncentrācijas. Jo koncentrētāka ir HNO_3 , jo mazāk tā reducējas. Reakcijās ar koncentrētu slāpekļskābi visbiežāk izdalās NO_2 . Atšķaidītai slāpekļskābei reaģējot ar mazaktīviem metāliem, piemēram, ar varu, izdalās NO . Reakcijās ar aktīvākiem metāliem — dzelzi, cinku — rodas N_2O . Stipri atšķaidītai slāpekļskābei reaģējot ar aktīviem metāliem — cinku, magniju, alumīniju, rodas amonija jons, kurš ar skābi veido amonija nitrātu. Parasti vienlaikus rodas vairāki reducēšanās produkti.

Tā, piemēram, dažu metālu oksidēšanos ar slāpekļskābi var attēlot ar šādiem reakciju vienādojumiem*:

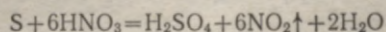


* Ieteicams patstāvīgi sastādīt šo reakciju pilnos vienādojumus.

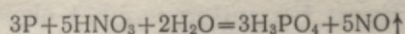


Slāpekļskābes reakcijās ar metāliem ūdeņradis nekad neizdalās.

Oksidējot nemetālus, koncentrēta slāpekļskābe tāpat kā reakcijās ar metāliem reducējas līdz NO_2 , piemēram:

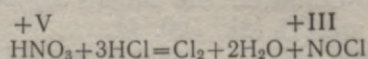


Atšķaidītāka slāpekļskābe parasti reducējas līdz NO , piemēram:

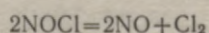


Apskatītie reakciju vienādojumi ilustrē tikai pašas tipiskākās slāpekļskābes reakcijas ar metāliem un nemetāliem. Taču jāatzīmē, ka oksidēšanās-reducēšanās reakcijas, kurās piedalās HNO_3 , ir komplicētas.

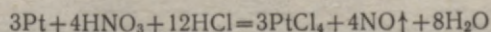
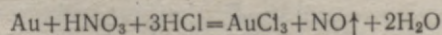
Maisījumu, kurš sastāv no 1 tilpuma slāpekļskābes un 3...4 tilpumiem koncentrētas sālsskābes, sauc par *karaļūdeni*. Karaļūdenī šķīst daži tādi metāli, kuri nereaģē ar slāpekļskābi, to skaitā arī cēlmetāls zelts. Karaļūdens iedarbību var izskaidrot tādējādi, ka slāpekļskābe oksidē sālsskābi, izdalās brīvs hlors un veidojas *slāpekļa(III) oksihlorīds* jeb *nitrozilhlorīds* NOCl :



Nitrozilhlorīds ir reakcijas starpprodukts, kurš sadalās:



Hlors izdalīšanās momentā sastāv no atomiem. Tas arī nosaka karaļūdens augsto oksidēšanas spēju. Zelta un platīna oksidēšanās reakcijas galvenokārt noris saskaņā ar šādiem vienādojumiem:



Ar sālsskābi, kas ir pārākumā, zelta(III) hlorīds un platīna(IV) hlorīds veido kompleksos savienojumus $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ un $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

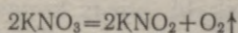
Slāpekļskābe iedarbojas uz daudzām organiskajām vielām, aizvietojošot organiskās vielas molekulās vienu vai vairākus ūdeņraža atomus ar nitrogrupām $-\text{NO}_2$. Šo reakciju sauc par nitrēšanu, un tai ir liela nozīme organiskajā ķīmijā.

HNO_3 molekulas elektronstruktūra apskatīta 44. §.

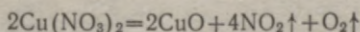
Slāpekļskābe ir viens no svarīgākajiem slāpekļa savienojumiem — lielus tās daudzumus izlieto slāpekļa mēslojuma, sprāgstvielu un organisko krāsvielu ražošanā. To izmanto par oksidētāju

daudzos ķīmiskos procesos, kā arī sērskābes ražošanai pēc nitrozes metodes, celulozes laku, kinofilmu izgatavošanā u. c.

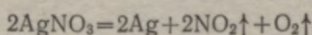
Slāpekļskābes sāļus sauc par nitrātiem. Visi nitrāti labi šķīst ūdenī, bet karsējot sadalās un izdala skābekli. Pie tam visaktīvāko metālu nitrāti pārvēršas nitritos:



Vairums pārējo metālu nitrātu karsējot sadalās par metāla oksīdu, skābekli un slāpekļa (IV) oksīdu, piemēram:



Mazāk aktīvo metālu (piemēram, sudraba, zelta) nitrāti karsējot sadalās, izdaloties brīvam metālam:



Nitrāti augstā temperatūrā ir enerģiski oksidētāji, jo no tiem viegli atšķēļas skābeklis. Turpretī nitrātu ūdens šķīdumiem tikpat kā nepiemīt oksidētāju īpašības.

Vislielākā nozīme ir nātrija, kālija, amonija un kalcija nitrātiem, kurus praksē sauc par salpētriem.

Nātrija nitrāts NaNO_3 jeb *nātrija salpetris*, kuru dažkārt sauc arī par *Čiles salpetri*, dabā lielos daudzumos sastopams tikai Čīlē.

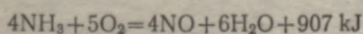
Kālija nitrāts KNO_3 jeb *kālija salpetris* nelielos daudzumos arī sastopams dabā, bet to iegūst galvenokārt mākslīgi, nātrija nitrātam reaģējot ar kālija hlorīdu.

NaNO_3 un KNO_3 izmanto par minerālmēslojumu. Kālija nitrātā ietilpst divi augiem nepieciešami elementi — slāpekļis un kālijs. Nātrija un kālija nitrātus lieto arī stikla kausēšanā un pārtikas rūpniecībā produktu konservēšanai.

Kalcija nitrāts $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ jeb *kalcija salpetris* rodas, neitralizējot slāpekļskābi ar kaļķiem. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ izlieto par minerālmēslojumu.

Par amonija nitrātu NH_4NO_3 sk. 382. lappusē.

143. Slāpekļskābes iegūšana rūpniecībā. Slāpekļskābes iegūšanas mūsdienu rūpnieciskās metodes pamatojas uz katalītisku amonjaka oksidēšanu ar gaisa skābekli. Apskatot amonjaka īpašības (sk. 137. §), jau norādīts, ka amonjaks deg skābeklī, pie tam reakcijas produkti ir ūdens un brīvs slāpekļis. Taču katalizatoru klātienē amonjaka oksidēšanās ar skābekli var notikt citādi. Ja amonjaka un gaisa maisījumu laiž pāri katalizatoram, tad 750°C temperatūrā, pastāvot noteiktam maisījuma sastāvam, NH_3 gandrīz pilnīgi pārvēršas slāpekļa (II) oksīdā:



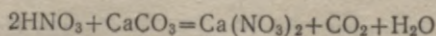
Izveidojies NO viegli pārvēršas par NO_2 , kurš, šķīstot ūdenī, gaisa skābekļa klātienē veido slāpekļskābi (sk. 140. §).

Par katalizatoriem amonjaka oksidēšanā izmanto platīna sa-
kausējumus.

Pēc šīs metodes iegūtās slāpekļskābes koncentrācija nepār-
sniež 60%. Ja tas nepieciešams, iegūto slāpekļskābi koncentrē.

Rūpnieciski ražo atšķaidītu slāpekļskābi, kuras koncentrācija
ir 55%, 47% un 45%, un koncentrētu slāpekļskābi, kuras koncen-
trācija ir 98% un 97%. Koncentrētu slāpekļskābi transportē alu-
mīnija cisternās, bet atšķaidītu slāpekļskābi — skābesizturīga tē-
rauda cisternās.

144. Slāpekļa riņķojums dabā. Pūstot organiskajām vielām,
ievērojama daļa slāpekļa, ko satur šīs vielas, pārvēršas amonjakā.
Augsnē esošo nitrificējošo baktēriju iedarbībā amonjaks pēc
tam oksidējas par slāpekļskābi. Slāpekļskābe reaģē ar augsnē
esošajiem karbonātiem, piemēram, ar kalcija karbonātu CaCO_3 ,
veidojot nitrātus:



Taču pūšanas procesā daļa slāpekļa vienmēr izdalās brīvā
veidā atmosfērā. Brīvs slāpekļis izdalās arī, degot organiskajām
vielām, kā arī sadedzinot malku, akmeņogles un kūdras. Turklāt
eksistē baktērijas, kuras, ja nepieklūst pietiekams gaiss daudzums,
var atņemt skābekli nitrātiem, sašķeļot tos un izdalot no tiem
brīvu slāpekli. Šo denitrificējošo baktēriju iedarbībā daļa
no slāpekļa, kurš augsnē atrodas zaļajiem augiem asimilējamā
veidā (nitrāti), pārvēršas tiem neasimilējamā veidā (brīvā slā-
pekļī). Tādējādi tikai daļa slāpekļa, kas ietilpst augu atliekās, at-
griežas atpakaļ augsnē, bet pārējais slāpekļis pakāpeniski izdalās
brīvā veidā atmosfērā.

Nepārtrauktais slāpekļa minerālsavienojumu daudzuma sama-
zināšanās process jau sen būtu izraisījis pilnīgu dzīvības izbeig-
šanos uz Zemes, ja vien dabā nepastāvētu procesi, kas kompensē
slāpekļa zudumus. Pie tādiem procesiem pieder pirmām kārtām
elektriskā izlāde atmosfērā, kurā rodas slāpekļa oksīdi, kas šķīst
ūdenī un veido slāpekļskābi. Tā nonāk augsnē un pārvēršas
nitrātos. Slāpekļa savienojumu uzkrāšanos augsnē veicina arī tā
sauktās slāpekli saistītājas baktērijas, kuras spēj asi-
milēt atmosfēras slāpekli. Dažas no šīm baktērijām mitinās uz
pākšaugu saknēm, veidojot raksturīgus uzaugumus — «gumus».
Tādēļ šādas baktērijas sauc par gumiņbaktērijām. Asimilē-
jot atmosfēras slāpekli, gumiņbaktērijas to pārstrādā slāpekļa sa-
vienojumos, bet augi savukārt šos slāpekļa savienojumus pārvērš
olbaltumvielās un citos complicētos savienojumos.

Šādā veidā dabā notiek nepārtraukts slāpekļa riņķojums. Taču
katru gadu, novācot ražu, no laukiem tiek aizvāktas ar olbaltum-
vielām bagātākās augu daļas, piemēram, graudi. Tādēļ augsnē jā-
iestrādā mēslojums, kas kompensē augu barošanai nepieciešamo
svarīgāko elementu zudumus.

Augu barošanās, ražas paaugstināšanas un minerālmēsļu lietošanas jautājumus pēta atsevišķa zinātnes nozare — agroķīmija. Šis zinātnes attīstībā lielu ieguldījumu devis franču zinātnieks Ž. Busengo (1802—1887), vācu ķīmiķis J. Libigs (1803—1873) un krievu zinātnieks D. Prjaņišņikovs*.

FOSFORS

145. Fosfors dabā. Fosfora iegūšana un īpašības.

Fosfors (*phosphorus*) pieder pie diezgan izplatītiem elementiem — tā saturs Zemes garozā ir 0,1% (pēc masas). Tā kā fosfors viegli oksidējas, brīvā veidā tas dabā nav sastopams.

Nozīmīgākais dabiskais fosfora savienojums ir kalcija ortofosfāts $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — minerāls *fosforīts*, kurš dažreiz veido lielas iegulas. Padomju Savienībā bagātākās fosforīta atradnes ir Karatau kalnos Dienvidkazahijā. Dabā bieži sastopams arī minerāls *apatīts*, kurš kopā ar $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ satur arī vēl CaF_2 vai CaCl_2 . Milzīgas apatīta iegulas tika atklātas mūsu gadsimta divdesmitajos gados Kolas pussalā. Šī atradne krājumu ziņā ir pati lielākā pasaulē.

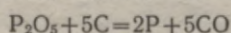
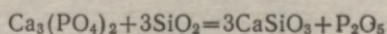
Fosfors, tāpat kā slāpekļis, nepieciešams visiem dzīvajiem organismiem, jo tas ietilpst gan augu, gan dzīvnieku dažu olbaltumvielu sastāvā. Augos fosfors galvenokārt atrodas sēkļu olbaltumvielās, dzīvnieku organismos — piena, asins, smadzeņu un nervaudu olbaltumvielās. Turklāt daudz fosfora satur mugurkaulnieku kauli, galvenokārt savienojumu $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ un $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veidā. Fosforskābes atlikuma veidā fosfors ietilpst nukleīnskābju — komplicētu lielmolekulāru organisko savienojumu sastāvā. Nukleīnskābes atrodas visos dzīvajos organismos. Šīs skābes tieši piedalās dzīvās šūnas iedzimto īpašību pārnesšanas procesos.

Fosforu un tā savienojumus iegūst no fosforītiem un no apatītiem. Lai iegūtu fosforu, dabisko fosforītu un apatītu sasmalcina, sajauc ar smiltīm un ogli un karsē elektriskajā lokā speciālās krāsnīs bez gaisa piekļuves.

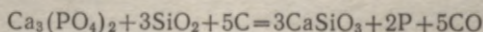
Lai labāk izprastu norisošo reakciju, uzrakstīsim kalcija fosfātu kā kalcija oksīda un fosfora(V) oksīda savienojumu ($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Smiltis galvenokārt sastāv no silīcija dioksīda SiO_2 . Augstā temperatūrā silīcija dioksīds aizvieto fosfora(V) oksīdu un, savienojoties ar kalcija oksīdu, veido viegli kūstošo kalcija

* Dmitrijs Prjaņišņikovs (1865—1948) — akadēmiķis, Sociālistiskā Darba Varonis, Leņina prēmijas laureāts un PSRS Valsts prēmijas laureāts, padomju agroķīmijas skolas pamatlicējs un vadītājs. Daudzu zinātnisko darbu (to skaitā arī darbu par augu slāpekļa barošanu) autors.

silikātu CaSiO_3 , bet fosfora (V) oksīds ar ogli reducējas par brīvu fosforu:



Saskaitot abus vienādojumus, iegūst šādu reakcijas vienādojumu:



Fosfors izdalās tvaiku veidā, kuri kondensējas uztvērējā zem ūdens.

Fosforam ir vairākas alotropiskās modifikācijas.

Cieto *balto fosforu* iegūst, strauji atdzesējot fosfora tvaikus; tā blīvums $1,83 \text{ g/cm}^3$. Tīrs baltais fosfors ir pilnīgi bezkrāsains un caurspīdīgs. Pārdošanā esošais produkts parasti ir dzeltenīgs un pēc izskata atgādina vasku. Aukstumā baltais fosfors ir trausls, bet temperatūrās, kas augstākas par 15°C , kļūst mīksts un to viegli var griezt ar nazi.

Gaisā baltais fosfors ļoti ātri oksidējas un tumšā spīd. Tādēļ arī radies nosaukums «fosfors» (no grieķu valodas vārdiem *phos* — gaisma, *phoros* — nesošs). Baltajam fosforam nedaudz sasilstot, piemēram, to vienkārši paberzējot, tas uzliesmo un sadeg, izdalot lielu siltuma daudzumu. Fosfors gaisā var pats no sevis uzliesmot, jo, tam oksidējoties, izdalās siltums. Lai pasargātu balto fosforu no oksidēšanās, to uzglabā zem ūdens. Ūdenī baltais fosfors nešķīst; tas labi šķīst sērogleklī.

Baltajam fosforam ir molekulu kristālrežģis, kura mezglos atrodas tetraedriskās P_4 molekulas. Saišu stiprums starp atomiem šajās molekulās ir samērā neliels. Ar to izskaidrojama baltā fosfora augstā ķīmiskā aktivitāte.

Baltais fosfors ir stipra inde, jau mazos daudzumos tas iedarbojas nāvējoši.

Ja balto fosforu ilgi karsē bez gaisa piekļuves $250 \dots 300^\circ\text{C}$ temperatūrā, tas pārvēršas citā fosfora modifikācijā. Šis produkts ir sarkanvioletā krāsā un to sauc par sarkano fosforu. Tāda pati pārvērtība notiek (tikai ļoti lēni) gaismas iedarbībā.

Sarkanais fosfors pēc īpašībām krasi atšķiras no baltā fosfora — gaisā tas oksidējas ļoti lēni, tumšā nespīd, aizdegas tikai 260°C temperatūrā, nešķīst sērogleklī, nav indīgs. Sarkanā fosfora blīvums ir $2,0 \dots 2,4 \text{ g/cm}^3$. Blīvuma mainīgā vērtība izskaidrojama ar to, ka sarkanais fosfors sastāv no vairākām formām. To struktūra nav pilnīgi noskaidrota, taču ir zināms, ka tās ir polimēras vielas.

Ja sarkano fosforu stipri karsē, tas nekūstot iztvaiko (sublimējas). Tvaikiem atdziestot, rodas baltais fosfors.

Melnais fosfors rodas, ja balto fosforu karsē $200 \dots 220^\circ\text{C}$ temperatūrā, pastāvot ļoti augstam spiedienam. Tā ir grafitam

līdzīga, pēc taustes taukaina viela. Melnais fosfors ir smagāks par citām fosfora modifikācijām; tā blīvums — 2,7 g/cm³. Melnais fosfors ir pusvadītājs (sk. 505. lpp.).

Fosforu izmanto ļoti daudzveidīgi. Daudz fosfora izlieto sērskociņu ražošanā.

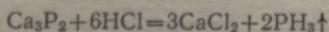
Sērskociņu ražošanā lieto sarkano fosforu; to satur masa, kuru uzklāj uz sērskociņu kastītes sānu virsmām. Sērskociņa galviņa turpreti sastāv no degošu vielu maisījuma ar Bertolē sāli un savienojumiem, kuri katalizē Bertolē sāls sadalīšanos (MnO₂, Fe₂O₃ u. c.).

Fosforu lieto arī metalurģijā. To izmanto arī dažu pusvadītāju — gallija fosfīda GaP un indiņa fosfīda InP iegūšanai. Citu pusvadītāju sastāvā to ievada ļoti nelielos daudzumos kā nepieciešamo piedevu. Fosfors ietilpst dažu metālisku materiālu, piemēram, alvas bronzu sastāvā.

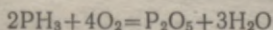
Fosforam degot, rodas biezi, balti dūmi, tādēļ balto fosforu izmanto tādas munīcijas (artilērijas šāviņu, aviobumbu u. c.) izgatavošanā, kura paredzēta dūmu aizsega izveidošanai. Daudz fosfora izlieto fosfororganisko preparātu ražošanai, pie kuriem pieder arī visai efektīvi kaitēkļu iznīcināšanas līdzekļi.

Brīvs fosfors ir ārkārtīgi aktīvs. Tas tieši reaģē ar daudzām vienkāršām vielām, izdaloties lielam siltuma daudzumam. Visvieglāk fosfors savienojas ar skābekli, tad ar halogēniem, sēru un daudziem metāliem. Reakcijā ar metāliem rodas fosfīdi, kuri ir analogiski nitrīdiem, piemēram, Ca₃P₂, Mg₃P₂ u. c. Šīs ķīmiskās īpašības it īpaši izteiktas baltajam fosforam; sarkanais fosfors reaģē mazāk enerģiski, bet melnais fosfors ķīmiskajās reakcijās stājas ar grūtībām.

146. Fosfora savienojumi ar ūdeņradi un halogēniem. Ar ūdeņradi fosfors veido gāzveida *fosforūdeņradi* jeb *fosfinu* PH₃. To var iegūt, vārot balto fosforu kopā ar sārma šķīdumu vai iedarbojoties ar sālsskābi uz kalcija fosfīdu Ca₃P₂:



Fosfīns ir bezkrāsaina gāze ar ķiploku smaku, *ļoti indīgs**. Tam degot, rodas fosfora (V) oksīds un ūdens:



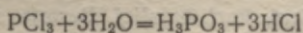
Fosfīnam bāzu īpašības izteiktas vājāk nekā amonjakam. PH₃ veido sāļus tikai ar stiprākajām skābēm, piemēram, ar HClO₄ un HCl. Šajos sāļos katjons ir *fosfonijs jons* PH₄⁺. Šāda veida sāls, piemēram, ir *fosfonijs hlorīds* PH₄Cl. Fosfonijs sāļi ir ļoti nestabili savienojumi; ūdens iedarbībā tie sadalās par halogēnūdeņradi un fosfinu.

* Dažkārt vienlaikus ar fosfinu rodas neliels daudzums šķidrā *difosfina* P₂H₄, kura tvaiki gaisā paši uzliesmo.

Fosfors tieši savienojas ar visiem halogēniem, izdaloties lielum siltuma daudzumam. Praktiska nozīme galvenokārt ir fosfora savienojumiem ar hloru.

Fosfora(III) hlorīds PCl_3 rodas, ja laiž hloru pāri izkausētam fosforam. PCl_3 ir šķidrums, kura viršanas temperatūra 75°C .

Ūdens iedarbībā PCl_3 pilnīgi hidrolizējas, veidojoties hlorūdeņradim un fosforpaskābei H_3PO_3 :



Laižot hloru fosfora(III) hlorīdā, iegūst *fosfora(V) hlorīdu* PCl_5 , kurš parastos apstākļos veido cietu, baltu masu. Arī fosfora(V) hlorīds ūdeni sadalās, veidojot hlorūdeņradi un fosfor-skābi.

Analogus savienojumus fosfors veido ar bromu, jodu un fluoru, taču savienojums PI_5 nav iegūts.

Fosfora hlorīdus izmanto dažādu organisko vielu sintēzē.

147. Fosfora oksīdi un skābes. Svarīgākie fosfora oksīdi ir P_2O_3 un P_2O_5 .

Fosfora(III) oksīds P_2O_3 rodas, ja lēni oksidē fosforu vai arī ja fosfors sadeg nepietiekama skābekļa daudzuma klātienē. P_2O_3 ir balti kristāli, kas kūst $23,8^\circ\text{C}$ temperatūrā. Tā molekulmasa zemās temperatūrās atbilst formulai P_4O_6 . Fosfora(III) oksīds lēni reaģē ar aukstu ūdeni, veidojot *fosforpaskābi* H_3PO_3 . Gan fosfora(III) oksīdam, gan arī fosforpaskābei piemīt stipri izteiktas reducētāja īpašības.

Fosfora(V) oksīds P_2O_5 rodas, fosforam degot gaisā vai skābeklī, un veido baltu apjomīgu, sniegam līdzīgu masu. Tā tvaiku blīvums atbilst formulai P_4O_{10} .

Fosfora(V) oksīds enerģiski savienojas ar ūdeni, tādēļ to lieto par ļoti spēcīgu ūdensatņēmēju līdzekli. Gaisā fosfora(V) oksīds absorbē mitrumu un strauji pārvēršas par izplūstošu metafosfor-skābes masu.

Fosfor skābes. Fosfora(V) oksīdam atbilst vairākas skābes. Svarīgākā no tām ir ortofosfor-skābe H_3PO_4 , kuru parasti sauc vienkārši par fosfor-skābi. Citas fosfor-skābes ir polimēri savienojumi. Visu fosfor-skābju anjonus fosfora atomam, kas atrodas sp^3 hibridizācijas stāvoklī, apkārt atrodas četri skābekļa atomi, kas izvietojušies tetraedra virsotnēs. Ortofosfor-skābe ir veidota no atsevišķiem tetraedriem, citās fosfor-skābēs PO_4 tetraedri ir apvienoti ar skābekļa atomu starpniecību un veido agregātus, kuros ir no diviem fosfora atomiem līdz ļoti lielum skaitam (kārtā 10^5) fosfora atomu.

Ortofosfor-skābe H_3PO_4 veido bezkrāsainus, caurspīdīgus kristālus, kas kūst $42,35^\circ\text{C}$ temperatūrā. Tā ļoti labi šķīst ūdenī.

Ortofosfor-skābe nepieder pie stiprām skābēm. Tās disociācijas konstantes ir šādas $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 10^{-12}$. Ortofosfor-skābe ir trīsvērtīga skābe, tāpēc tā veido trīs sāļu rindas — nor-

mālos sāļus un skābos sāļus ar vienu un diviem ūdeņraža atomiem skābes atlikumā. Normālos sāļus sauc par ortofosfātiem jeb vienkārši fosfātiem, bet skābos sāļus — par hidrogēnofosfātiem un dihidrogēnofosfātiem:

Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — normālie fosfāti

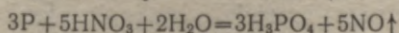
Na_2HPO_4 , CaHPO_4 — hidrogēnofosfāti

NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — dihidrogēnofosfāti

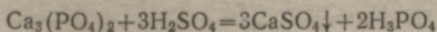
Dihidrogēnofosfāti šķīst ūdenī; no hidrogēnofosfātiem un normālajiem fosfātiem labi šķīst ūdenī tikai sārmu metālu un amonija sāļi.

Ūdens šķīdumos fosfāti hidrolizējas. Sārmu metālu ortofosfātu šķīdumiem ir stipri sārmaina reakcija. Tā, piemēram, Na_3PO_4 1% šķīduma pH ir 12,1. Hidrolizējoties skābajiem sāļiem, notiek arī skābes atlikuma disociācija (sk. 92. §). Tādēļ sārmu metālu hidrogēnofosfātu šķīdumiem ir vāji sārmaina reakcija, bet šo metālu dihidrogēnofosfātu šķīdumiem — vāji skāba reakcija. Piemēram, Na_2HPO_4 1% šķīduma pH ir 8,9, bet NaH_2PO_4 1% šķīduma pH — 6,4.

Laboratorijā fosforskābi var iegūt, oksidējot fosforu ar 30% HNO_3 . Reakcija noris saskaņā ar šādu vienādojumu:



Rūpniecībā fosforskābi iegūst pēc divām metodēm — pēc ekstrakcijas metodes un termiskās metodes. Pēc ekstrakcijas metodes uz dabiskajiem fosfātiem iedarbojas ar sērskābi:



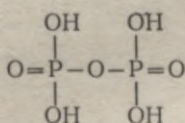
Iegūto fosforskābi nofiltrē, t. i., atdala kalcija sulfātu un koncentrē ietvaicējot. Termiskā metode pamatojas uz dabisko fosfātu reducēšanu par brīvu fosforu, kuru pēc tam sadedzina un iegūto fosfora (V) oksīdu šķīdina ūdenī. Pēc šīs metodes iegūtā *termiskā fosforskābe* ir daudz tīrāka, un tai ir augstāka koncentrācija.

Fosforskābi izlieto minerālmēslu ražošanai (sk. 148. §), reaģentu un daudzu organisko vielu iegūšanai, kā arī aizsargpārklājumu izveidošanai uz metāliem. Kalcija un amonija fosfātus izmanto emalju ražošanai un farmaceutiskajā rūpniecībā.

Citas fosforskābes ir tetraedru PO_4 savienošanās produkti. Vairums šo skābju nav izdalītas brīvā veidā, bet pazīstamas maisījumu veidā, ūdens šķīdumos un sāļu veidā. Atkarībā no tā, kā PO_4 grupas saistītas fosfātu kompleksos, šīs skābes iedala *polifosforskābēs* un *metafosforskābēs*. Polifosforskābes un to sāļi — polifosfāti veidoti no vaļējām virknēm $-\text{PO}_3-\text{O}-\text{PO}_3-$. Metafosforskābēs un to sāļos — metafosfātos PO_4 tetraedri veido ciklus.

No polifosforskābēm kristāliskā stāvoklī izdalīta tikai vienkāršākā polifosforskābe — *difosforskābe* jeb *pirofosforskābe* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Tā veido bezkrāsainus kristālus, kuri kūst 61 °C temperatūrā. Jons $P_2O_7^{4-}$ veidots no diviem PO_4 tetraedriem ar kopīgu skābekļa atomu. Difosforskābes struktūrformula ir šāda:



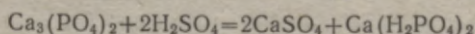
Difosforskābe labi šķīst ūdenī un ir nedaudz stiprāka nekā H_3PO_4 ($K_1=1,4 \cdot 10^{-1}$, $K_2=10^{-2}$, $K_3=2 \cdot 10^{-7}$, $K_4=4 \cdot 10^{-10}$). Tās sāļus sauc par difosfātiem jeb pirofosfātiem.

Metafosforskābju vispārīgā formula ir $H_nP_nO_{3n}$, kur n var būt no 3 līdz 8; taču bieži to sastāvu izsaka ar vienkāršāko formulu HPO_3 . Šīs skābes ir stiklveida vielas. Šķīdumā tās ir polimēri ar ciklisku struktūru. Šķīdumam stāvot, cikli sašķeļas un veidojas valējas virknes polimetafosforskābes. *Metafosforskābes ir indīgas*. Pazīstami metafosforskābju sāļi — metafosfāti. Daži no tiem izdalīti kristālu veidā, piemēram, $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$ un $Ca_3(P_3O_9)_2$. Metafosfātus izmanto ūdens mīkstināšanai un ūdens korozijaktivitātes pazemināšanai, katlakmens lividēšanai tvaika katlos. Tos pievieno dažiem mazgāšanas līdzekļiem.

148. Minerālmēsli. Kā jau minēts iepriekš, lauksaimniecības kultūru ražu paaugstināšanā milzīga nozīme ir to elementu ievadīšanai augsnē, kuri nepieciešami augu augšanai un attīstībai. Šos elementus augsnē ievada organiskā mēslojuma (kūtsmēsli, kūdra u. c.) un minerālmēslojuma (minerālvielu ķīmiskās pārstrādes produkti) veidā. Minerālmēsļu rūpniecība ir viena no svarīgākajām ķīmiskās rūpniecības nozarēm.

Fosfora minerālmēsli ir viens no svarīgākajiem minerālmēsļu veidiem. Fosfora dabiskie savienojumi — fosforīti un apatīti — satur fosforu nešķīstošā fosfāta $Ca_3(PO_4)_2$ veidā, kuru augi slikti izmanto. Lai iegūtu minerālmēsļus, kuri augiem viegli uzņemami, fosforītus ķīmiski pārstrādā, t. i., fosfātu pārvērš dihidrogēnfosfātā. Šādā veidā ražo nozīmīgākos fosfora mēslojumus — superfosfātu, dubultsuperfosfātu un precipitātu.

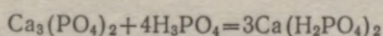
Lai iegūtu *superfosfātu*, smalki samaltu dabisko fosforītu sajauc ar sērskābi. Masu enerģiski maisa un iekrauj nepārtrauktas darbības kamerās, kurās reakcija noris līdz galam:



Šādā veidā iegūst kalcija sulfāta un kalcija dihidrogēnfosfāta $Ca(H_2PO_4)_2$ maisījumu, kas samērā viegli šķīst ūdenī. Šo maisījumu, kuru sauc par superfosfātu, izgatavo gan pulvera, gan granulveidā.

Parastais superfosfāts ir mēslojums ar samērā nelielu barības vielu saturu.

Dubultsuperfosfātu iegūst, sadalot dabisko fosfātu ar fosforskābi:



Dubultsuperfosfāts nesatur kalcija sulfātu, tādēļ tā transportēšana un ievadīšana augsnē ir ekonomiskāka.

Precipitāts ir fosfora mēslojums, kura sastāvā ietilpst kalcija hidrogēnofosfāts CaHPO_4 , kas nešķīst ūdenī, bet šķīst, ja to ievada skābās augsnēs.

Apskatītos fosfora minerālmēslus sauc par vienkāršajiem minerālmēsliem, jo tie satur tikai vienu augiem nepieciešamo elementu. Perspektīvāki ir kompleksie minerālmēsli, kuros ir vairāki augiem nepieciešamie barības elementi. Šāda tipa minerālmēsli ir amofoss, nitrofoska u. c.

Amofosu iegūst, neitralizējot fosforskābi ar amonjaku. Atkarībā no neitralizācijas pakāpes rodas amonija dihidrogēnofosfāts $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ vai amonija hidrogēnofosfāts $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Nitrofoska satur slāpekli, fosforu un kāliju. To iegūst, sakausējot amonija hidrogēnofosfātu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, amonija nitrātu NH_4NO_3 un kālija hlorīdu (vai kālija sulfātu).

Mūsu zemē 1976. gadā tika saražots 92,3 milj. t minerālmēsļu, bet 1980. gadā — 104 milj. t. Vienlaikus ar saražoto minerālmēsļu daudzuma palielināšanos tika uzlabots to sortiments; paredzēts ievērojami palielināt visefektīvāko kombinēto un komplekso minerālmēsļu ražošanu.

Par mikromēslojumu sk. 544. lappusē.

ARSĒNS, ANTIMONS, BISMUTS

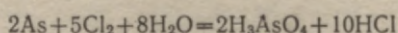
149. Arsēns. Arsēns (*arsenicum*) dabā lielākoties sastopams savienojumos ar metāliem vai sēru un tikai ļoti reti — brīvā veidā. Zemes garozā ir 0,0005% (pēc masas) arsēna.

Parasti arsēnu iegūst no *arsenopirīta* FeAsS . Karsējot to gaisa atmosfērā, rodas arsēna(III) oksīds As_2O_3 , kuru pēc tam reducē ar ogli par brīvu arsēnu.

Tāpat kā fosforam, arī arsēnam ir vairākas alotropiskās modifikācijas. Parastos apstākļos un paaugstinātā temperatūrā visstabilākais ir *metāliskais* jeb *pelēkais arsēns*. Tas veido tēraudpelēku, trauslu, kristālisku masu ar metālisku spīdumu svaiga lūzuma vietā. Pelēkā arsēna blīvums ir 5,72 g/cm³. Ja to karsē, pastāvot normālam spiedienam, tas sublimējas. Atšķirībā no citām arsēna modifikācijām pelēkajam arsēnam piemīt metāliem raksturīgā elektrovadītspēja.

Ūdenī arsēns nešķīst. Gaisā istabas temperatūrā tas oksidējas ļoti lēni, bet, stipri karsējot, sadeg un veidojas balts oksīds As_2O_3 . Norisot šai reakcijai, izplatās raksturīga ķiploku smaka. Augstā

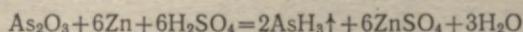
temperatūrā arsēns tieši reaģē ar daudziem elementiem. Spēcīgi oksidētāji to pārvērš arsēnskābē, piemēram:



Brīvs arsēns un visi tā savienojumi ir stipras indes.

Savienojumos arsēna oksidēšanas pakāpes ir +5, +3 un -3.

Arsēna hidrīds jeb *arsīns* AsH_3 ir bezkrāsaina, ļoti indīga gāze ar raksturīgu ķiploku smaku. AsH_3 ir ūdenī mazšķīstošs. Arsīns rodas, reducējot arsēna savienojumus ar ūdeņradi tā izdalīšanās momentā, piemēram:

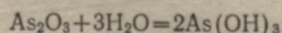


Arsīns ir samērā nestabils un karsējot viegli sadalās par ūdeņradi un brīvu arsēnu. So arsīna īpašību izmanto, lai pierādītu arsēnu dažādās vielās. Uz analizējamo vielu iedarbojas ar reducētāju un, ja tajā ir kāds arsēna savienojums vai arsēns brīvā veidā, rodas AsH_3 . Pēc tam, reducēšanās produktus karsējot, arsīns sadalās, bet izdalīties arsēns uz mēģenes aukstajām daļām veido raksturīgu melnu, spīdošu nosēdumu, kuru sauc par *arsēna spoguli*.

Ar dažiem metāliem arsēns veido savienojumus — arsenīdus. Daudzus no tiem var uzskatīt par aizvietošanas produktiem, kuri rodas, ja ūdeņraža atomus arsīnā aizvieto ar metāla atomiem, piemēram, Cu_3As , Ca_3As_2 .

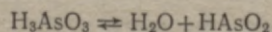
Ar skābekli arsēns veido divus oksīdus — As_2O_3 un As_2O_5 .

Arsēna(III) oksīds As_2O_3 rodas, arsēnam sadegot gaisā vai karsējot arsēnu saturošas rūdas. As_2O_3 ir balta viela, kuru sauc par *balto arsēnu*. Arsēna(III) oksīds samērā slikti šķīst ūdenī — 15°C temperatūrā piesātināts As_2O_3 šķīdums satur tikai 1,5% As_2O_3 . Šķīstot ūdenī, arsēna(III) oksīds reaģē ar to, un rodas arsēna(III) hidroksīds jeb arsēnpaskābe:



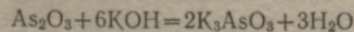
Arsēna(III) hidroksīds ir amfotēra viela, taču pārsvarā tam ir skābes īpašības.

Ortoarsēnpaskābe jeb *arsēnpaskābe* H_3AsO_3 brīvā veidā nav iegūta un ir pazīstama tikai ūdens šķīdumā, kurā iestājas līdzsvars:



Sis līdzsvars ir stipri novirzīts pa labi, t. i., pārsvarā šķīdumā ir *metaarsēnpaskābe* HAsO_2 . Sis skābes disociācijas konstante $K = 6 \cdot 10^{-10}$.

Iedarbojoties uz As_2O_3 ar sārmjiem, iegūst arsēnpaskābes sāļus — arsenītus, piemēram:



Arsēna(III) savienojumiem piemīt reducētāju īpašības; tos oksidējot, iegūst arsēna(V) savienojumus.

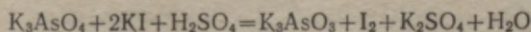
Arsēnskābe H_3AsO_4 parastos apstākļos ir cieta viela; tā labi šķīst ūdenī. Arsēnskābe ir aptuveni tikpat stipra skābe kā fosforskābe. Tās sāļi — arsenāti ir ļoti līdzīgi atbilstošajiem fosfātiem. Pazīstama arī metaarsēnskābe un piroarsēnskābe. Karsējot arsēnskābi, iegūst *arsēna(V) oksidu* As_2O_5 — baltu stiklveida masu.

Arsēnskābei skābes īpašības izteiktas ievērojami spēcīgāk nekā arsēnpaskābei. Šeit izpaužas 350. un 351. lappusē apskatītā vispārīgā likumsakarība, saskaņā ar kuru, paaugstinoties elementa oksidēšanas pakāpei, tā hidroksidiem pastiprinās skābes īpašības, bet bāzes īpašības pavājinās.

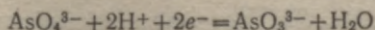
Tā kā arsēnskābe ir trīsvērtīga skābe, tā veido trīs sāļu rindas: normālos sāļus — arsenātus un skābos sāļus — dihidrogēnarsenātus un trihidrogēnarsenātus, piemēram, Na_3AsO_4 , Na_2HAsO_4 un NaH_2AsO_4 .

Skābā vidē arsēnskābe un arsenāti uzrāda oksidētāju īpašības.

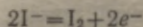
Kā jau atzīmēts 99. paragrāfā, elektrodu potenciāli procesiem, kuri noris ar ūdens, ūdenraža jonu vai hidroksidjonu līdzdalību, ir jo lielāki, jo skābāks šķīdums. Citiem vārdiem, ja elektroķīmiskajā procesā piedalās ūdens un tā disociācijas produkti, tad oksidētāja oksidējošās īpašības spēcīgāk izpaužas skābā vidē, bet reducētāja reducējošās īpašības — sārmainā vidē. Šī vispārīgā likumsakarība ļoti raksturīga arsēna savienojumiem. Arsēnskābe un tās sāļi skābā vidē reaģē ar reducētājiem, pārvēršoties arsēnpaskābē vai arsenītos, piemēram:



Reducēšanās procesu attēlo šāds jonu vienādojums:

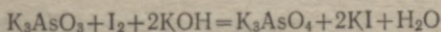


bet oksidēšanās procesu — vienādojums:

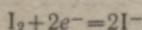


Kā redzams, reducēšanās procesā piedalās ūdens un H^+ joni, bet oksidēšanās procesā tie nepiedalās. Tātad vides pH ietekmē tikai reducēšanās procesa potenciālu — jo mazāks šķīduma pH, jo šis potenciāls ir lielāks un jo spēcīgāks oksidētājs ir AsO_4^{3-} jons.

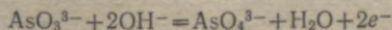
Sārmainā vidē arsēnpaskābe un tās sāļi viegli oksidējas par arsenātiem, piemēram:



Reducēšanās procesu attēlo šāds jonu vienādojums:



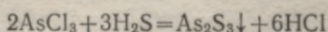
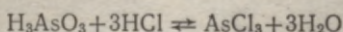
bet oksidēšanās procesu — vienādojums



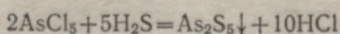
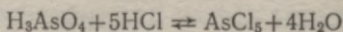
Sajā gadījumā ūdens un OH⁻ joni piedalās tikai oksidēšanā. Tātad vides pH ietekmē tikai oksidēšanas procesa potenciālu — jo lielāks šķīduma pH, jo zemāks šis potenciāls un jo spēcīgāks reducētājs ir AsO₃³⁻ jons.

Apskatot šos piemērus, redzams, ka to oksidēšanās-reducēšanās procesu virziens, kuri noris ar ūdens un tā disociācijas produktu piedalīšanos, var mainīties, ja vide mainās no skābas uz sārmainu.

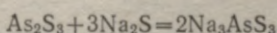
Arsēna sulfīdi. Ja ar sālsskābi paskābinātā arsēnpaskābes šķīdumā laiž sērūdeņradi, izveidojas dzeltenas arsēna(III) sulfīda As₂S₃ nogulsnes, kas nešķīst sālsskābē. Noris reakcijas, kuras attēlo šādi vienādojumi:



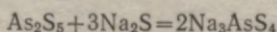
Analogi var iegūt dzeltenās arsēna(V) sulfīda As₂S₅ nogulsnes, ja sērūdeņradi laiž ar sālsskābi paskābinātā arsēnskābes šķīdumā:



Arsēna sulfīdiem reaģējot ar sārnu metālu sulfīdiem Na₂S, K₂S vai amonija sulfīdu (NH₄)₂S, rodas ūdenī šķīstošie *tioarsēnpaskābes* (H₃AsS₃) un *tioarsēnskābes* (H₃AsS₄) sāļi. Skābes H₃AsS₃ un H₃AsS₄ var uzskatīt par atbilstošajām skābekli saturošajām arsēnskābēm, kurās viss skābeklis aizvietots ar sēru:



nātrija tioarsenīts



nātrija tioarsenāts

Brīva arsēna lietošana ir ierobežota. Taču arsēna savienojumus izmanto medicīnā, kā arī lauksaimniecībā par insekticīdiem, t. i., līdzekļiem kaitīgu kukaiņu iznīcināšanai.

Arsēna(III) oksīdu lieto par indi grauzēju iznīcināšanai.

150. Antimons. Antimons (*stibium*) dabā parasti sastopams savienojumos ar sēru — *antimona spīdes* jeb *antimonīta* Sb₂S₃ veidā. Lai gan antimona Zemes garozā ir ļoti maz (0,00005 masas procenti), tas bija pazīstams jau tālā senatnē. Tas izskaidrojams ar to, ka dabā izplatīts minerāls antimonīts un no tā viegli iegūt antimonu. Ķarsējot gaisā antimonītu, tas pārvēršas antimona(III) oksīdā Sb₂O₃. To reducējot ar ogli, iegūst antimonu.

Brīvs antimons veido sudrabbaltus kristālus ar metālisku spīdumu; tā blīvums 6,68 g/cm³. Kristāliskais antimons pēc izskata līdzīgs metālam, taču ir ļoti trausls un ievērojami sliktāk vada siltumu un elektrisko strāvu nekā citi metāli. Pazīstamas arī citas antimona alotropiskās modifikācijas.

Antimonu pievieno dažiem sakausējumiem, lai piešķirtu tiem cietību. Sakausējumu, kas sastāv no antimona, svina un neliela

daudzuma alvas, sauc par *tipogrāfijas metālu* jeb *gartu* un to lieto poligrāfijā tipogrāfijas burtu izgatavošanai. No svina un antimona (5...15% Sb) sakausējuma izgatavo svina akumulatoru plates, dažādas plātnes un caurules ķīmiskās rūpniecības vajadzībām. Antimonu izmanto arī par piedevu germānijam, lai piešķirtu tam noteiktas pusvadītāja īpašības.

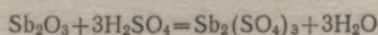
Antimona kausēšana no vietējām rūdām tika uzsākta tikai pēc Oktobra revolūcijas.

Savienojumos antimons ir ļoti līdzīgs arsēnam, taču atšķirībā no arsēna tam piemīt stipri izteiktas metālu īpašības.

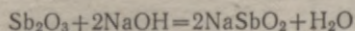
Antimona hidrīds jeb *stibīns*, SbH_3 ir indīga gāze, kura rodas tādos pašos apstākļos kā arsīns. Ķarsējot tas vēl vieglāk nekā arsīns sadalās par antimonu un ūdeņradi.

Antimons veido savienojumus ar metāliem — *antimonīdus*, kurus var uzskatīt par aizvietošanas produktiem, kas rodas, ja ūdeņraža atomus stibīnā aizvieto ar metāla atomiem. Šajos savienojumos, tāpat kā SbH_3 , antimona oksidēšanas pakāpe ir -3. Dažiem antimonīdiem, piemēram, $AlSb$, $GaSb$ un $InSb$, piemīt pusvadītāju īpašības un tos izmanto elektronikā.

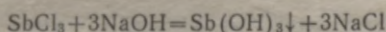
Antimona(III) oksīds Sb_2O_3 ir tipisks amfotērs oksīds, kuram nedaudz pārsvarā ir bāzu īpašības. Antimona(III) oksīds šķīst stiprās skābēs, piemēram, sērskābē un sālsskābē, veidojot antimona(III) sāļus:



Antimona(III) oksīds šķīst arī sārmos, veidojot antimonpaskābes H_3SbO_3 vai metaantimonpaskābes $HSbO_2$ sāļus, piemēram:

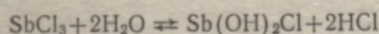


Antimonpaskābe jeb *antimona(III) hidroksīds* $Sb(OH)_3$ rodas baltu nogulšņu veidā, ja uz antimona(III) sāļiem iedarbojas ar sārmiem:

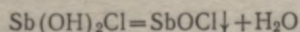


Nogulsnes viegli šķīst gan sārma pārākumā, gan arī skābēs.

Antimona(III) sāļi, kā vājas bāzes sāļi, ūdens šķīdumā hidrolizējas, veidojot bāziskos sāļus:



Izveidojies bāziskais sāls $Sb(OH)_2Cl$ ir nestabils un sadalās, atšķeloties ūdens molekulai:



Sāļi $SbOCl$ grupa SbO izturas kā vienvērtīgs metāls; šo grupu sauc par *antimonilgrupu*. Iegūto bāzisko sāli sauc par *antimonihlorīdu* jeb *antimona oksihlorīdu*.

Antimona(V) oksidam Sb_2O_5 galvenokārt piemīt skābju īpašības; tam atbilst antimonskābe, kas ūdens šķīdumā eksistē vairākās formās. Antimonskābes sāļus sauc par *antimonātiem*.

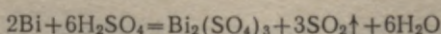
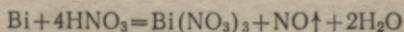
Antimona sulfīdu Sb_2S_3 un Sb_2S_5 īpašības līdzīgas arsēna sulfīdu īpašībām. Šie sulfīdi ir oranžsarkanas vielas, kas šķīst sārnu metālu un amonija sulfīdos, veidojot tijsāļus. Antimona sulfīdus izmanto sērkokciņu un gumijas rūpniecībā.

151. Bismuts. Pēdējam apakšgrupas elementam bismutam (*bismuthum*) vairāk raksturīgas metālu īpašības un to var uzskatīt par metālu.

Bismuts ir dabā maz izplatīts elements — Zemes garozā tā ir 0,00002% (pēc masas). Dabā tas sastopams gan brīvā veidā, gan savienojumos — *bismuta okerā* Bi_2O_3 un *bismuta spīdē* Bi_2S_3 .

Brīvā veidā bismuts ir spožs, baltsārts, trausls metāls, kura blīvums $9,8 \text{ g/cm}^3$. To izmanto gan brīvā veidā, gan sakausējumos. Tīru bismutu galvenokārt lieto enerģētiskajos kodolreaktoros par siltumnesēju. Ar dažiem metāliem bismuts veido viegli kūstošus sakausējumus; piemēram, bismuta sakausējums ar svinu, alvu un kadmiju kūst 70°C temperatūrā. Šos sakausējumus izmanto automātiskajos ugunsdzēsības aparātos, kuru darbība pamatojas uz to, ka no šī sakausējuma izgatavots aizbāznis noteiktā temperatūrā izkūst. Šādus sakausējumus lieto arī par lodmetālu.

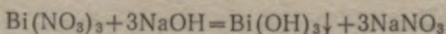
Gaisā istabas temperatūrā bismuts neoksidējas, bet, stipri karšējot, sadeg un veidojas bismuta(III) oksīds Bi_2O_3 . Sālsskābe un atšķaidīta sērskābe ar bismutu nereaģē. Tas šķīst zemas koncentrācijas slāpekļskābē un karstā, koncentrētā sērskābē:



Bismuta hidrīds jeb *bismutīns* BiH_3 ir ļoti nestabils un sadalās jau istabas temperatūrā.

Bismuta(III) oksīds Bi_2O_3 rodas, karsējot bismutu gaisā, kā arī sadalot bismuta(III) nitrātu. Tas ir bāzisks savienojums, kas šķīst skābēs, veidojot bismuta(III) sāļus.

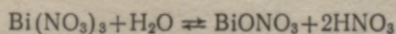
Bismuta(III) hidroksīds $Bi(OH)_3$ rodas baltu nogulšņu veidā, ja ar sārmiem iedarbojas uz šķīstošajiem bismuta(III) sāļiem:



Bismuta(III) hidroksīds ir ļoti vāja bāze. Tādēļ bismuta(III) sāļi viegli hidrolizējas, pārvēršoties bāziskos sāļos, kas maz šķīst ūdenī.

Bismuta(III) nitrāta kristālhidrāts $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ kristalizējas no šķīduma, kas rodas, bismutam reaģējot ar slāpekļskābi. Tas šķīst nelielā daudzumā ūdens, kas paskābināts ar slāpekļskābi. Atšķaidot šķīdumu ar ūdeni, bismuta(III) nitrāts hidroli-

zējas un nogulsņējas bāziskie sāļi, kuru sastāvs atkarīgs no reakcijas apstākļiem. Parasti rodas sāls BiONO_3 :



Grupa BiO — b i s m u t i l g r u p a izturas kā vienvērtīgs metāls.

Bismuta(III) hlorīds BiCl_3 ir higroskopiski kristāli, kas ūdenī hidrolizējas par bismutilhlorīdu BiOCl .

Bismuta(III) sulfīds Bi_2S_3 rodas tumšbrūnu nogulšņu veidā, ja bismuta(III) sāļu šķīdumos laiž sērūdeņradi. Nogulsnes nešķīst sārmu metālu un amonija sulfīdos, t. i., atšķirībā no arsēna un antimona bismuts neveido tiosāļus.

Bismuta(III) savienojumus izmanto medicīnā un veterinārijā.

Ja uz bismuta(III) savienojumiem iedarbojas ar ļoti spēcīgiem oksidētājiem, var iegūt bismuta(V) savienojumus. Svarīgākie no tiem ir brīvā veidā neizdalītās bismutskābes sāļi — b i s m u t ā t i, piemēram, kālija bismutāts KBiO_3 . Šie savienojumi ir ļoti spēcīgi oksidētāji.

XV nodaļa

**CETURTĀS GRUPAS
GALVENĀ APAKŠGRUPA**

Periodiskās sistēmas ceturtās grupas galvenajā apakšgrupā ietilpst pieci elementi — ogleklis, silīcijs, germānijs, alva un svins.

Rindā no oglekļa līdz svinam palielinās atomu rādiuss. Tāpēc šajā rindā vajadzētu pavājināties elektronu pievienošanas spējai un tātad arī nemetālu īpašībām, bet elementu spējai atdot elektronus vajadzētu pastiprināties. Tiešām, jau germānijs uzrāda metālu īpašības, bet alvai un svinam tās ir pārsvarā pār nemetālu īpašībām. Tādējādi tikai pirmie divi šīs apakšgrupas elementi ir nemetāli, germāniju pieskaita gan pie metāliem, gan pie nemetāliem, bet alvu un svinu — pie metāliem.

Šīs grupas elementiem raksturīgas oksidēšanas pakāpes +2 un +4. Oglekļa un silīcija savienojumu, kuros to oksidēšanas pakāpe ir +2, ir maz un tie ir samērā nestabili.

Ceturtās grupas galvenās apakšgrupas elementu un to veidoto vienkāršo vielu dažas īpašības dotas 29. tabulā.

29. tabula

Oglekļa un tā analogu dažas īpašības

	Ogleklis*	Silīcijs	Germānijs	Alva	Svins
Atoma ārējās elektronu čaulas uzbūve	2s ² 2p ²	3s ² 3p ²	4s ² 4p ²	5s ² 5p ²	6s ² 6p ²
Atoma jonizācijas enerģija E → E ⁺ (eV)	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Relatīvā elektronegativitāte	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Atoma rādiuss (nm)	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
Atomizācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ uz 1 molu atomu)	715,0				
Kušanas temperatūra (°C)	3750**	1420	936	231,9	327,4
Viršanas temperatūra (°C)	...	3250	2850	2620	1745
Blīvums (g/cm ³)	Dimants 3,52 Grafīts 2,26	2,33***	5,32	Baltā 7,3 Pelēkā 5,85	11,34

* Standartstāvoklī ogleklis ir grafīta veidā.

** Pastāvot 12 MPa lielam spiedienam.

*** Kristāliskais silīcijs.

OGLEKLIS

152. Ogleklis dabā. Ogleklis (*carboneum*) dabā sastopams gan brīvā veidā, gan daudzos savienojumos. Brīvs ogleklis dabā sastopams grafiā un dimanta veidā. Dimanti veido atsevišķus kristālus vai neliela izmēra kristālu saugumus, kuru masa parasti ir no grama tūkstošdaļām līdz grama desmitdaļām. Masa vislielākajam no atrastajiem dimantiem ir 621,2 g. Bieži dimanta kristāli ir krāsaini, šo krāsu nosaka piemaisījumi. Lielākās dimantu atradnes ir Āfrikā (Zairā, DĀR), Brazīlijā un Indijā.

* Lielākās grafiā atradnes veidojušās, uz akmeņoglēm iedarbojoties augstai temperatūrai un spiedienam. Grafiā iegulas ir dažādos Padomju Savienības rajonos.

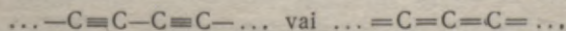
Ogli, kas arī sastāv no oglekļa, iegūst mākslīgi. Taču arī dabā ir vielas, kuru sastāvs tuvs ogles sastāvam. Tādi ir dažādie akmeņogļu veidi, kuras daudzās zemeslodes vietās veido milzīgas iegulas. Dažās akmeņoglēs ir līdz 99% oglekļa.

Oglekļa savienojumi dabā ir ļoti izplatīti. Zemes dzīlēs atrodas arī milzīgi naftas krājumi. Pēc sastāva nafta ir dažādu oglekli saturošu savienojumu, galvenokārt, ogļūdeņražu komplicēts maisījums. Zemes garozā atrodas milzīgs daudzums ogļskābes sāļu, it īpaši kalcija karbonāta. Gaisā vienmēr ir oglekļa(IV) oksīds. Arī visi augu un dzīvnieku organismi sastāv no vielām, kuru veidošanā galvenokārt piedalās ogleklis. Tādējādi šis elements ir viens no izplatītākajiem elementiem uz Zemes, lai gan tā kopējais saturs Zemes garozā ir tikai aptuveni 0,1% (pēc masas).

Savienojumu skaita un daudzveidības ziņā ogleklis starp citiem elementiem ieņem īpašu stāvokli. Izpētīto oglekļa savienojumu tagad ir aptuveni divi miljoni, turpretī visu pārējo elementu savienojumus kopā rēķina tikai simtos tūkstošus.

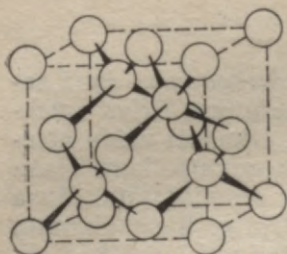
Oglekļa savienojumu daudzveidība izskaidrojama ar tā atomu spēju saistīties savā starpā un veidot garas virknes vai ciklus.

153. Oglekļa alotropija. Brīvā stāvoklī ogleklis pazīstams dimanta veidā, kas kristalizējas kubiskajā sistēmā, un grafiā veidā, kas kristalizējas heksagonālajā sistēmā. Tādiem oglekļa veidiem, kā kokoglei, koksam, kvēpiem ir nesakārtota struktūra. Sintētiski ir iegūti *karbins* un *polikumulēns* — oglekļa modifikācijas, kuras sastāv no lineāriem polimēriem:



Karbīnam piemīt pusvadītāju īpašības. To stipri karsējot bez gaisa piekļuves, tas pārvēršas par grafiā.

Dimants ir bezkrāsaina, caurspīdīga viela, kura ārkārtīgi spēcīgi lauž gaismas starus. Tas kristalizējas kubiskā, skaldnēs centrētā režģī. Pie tam puse atomu izvietojas viena kuba virsotnēs un



117. att. Dimanta struktūra.

Bultiņas parāda saites starp atomiem tetraedros.

skaldņu centros, bet otra puse — otra kuba virsotnēs un skaldņu centros, un šis otrais kubs attiecībā pret pirmo kubu novirzīts tā telpiskās diagonāles virzienā. Oglekļa atomi dimantā atrodas sp^3 hibridizācijas stāvoklī un veido trīsdimensiju tetraedrisku tīklu, kurā tie saistīti cits ar citu ar kovalentajām saitēm*. Attālumi starp atomiem šajos tetraedros ir 0,154 nm. Dimanta struktūra parādīta 117. attēlā.

No visām vienkāršajām vielām dimantā uz vienu tilpuma vienību ir vislielākais atomu skaits, t. i., dimantā oglekļa atomi novietoti ļoti blīvi. Atoma novietojuma blīvums un ļoti stiprās saites oglekļa tetraedros nosaka to, ka dimants ir viscietākā no pazīstamajām vielām. Tādēļ dimantu plaši izmanto rūpniecībā — gandrīz 80% iegūto dimantu izlieto tehnikā. To izmanto dažādu cietu materiālu apstrādei, iežu urbšanai. Dimants ir ļoti ciets, bet arī trausls. Dimantu sasmalcinot, iegūst pulveri, kuru izmanto dārgakmeņu un pašu dimantu slīpēšanai. Speciāli noslīpētus, caurspīdīgus dimantus sauc par brīljan tiem.

Tā kā dimants ir ļoti dārgs, veikti daudzi mēģinājumi, lai to iegūtu mākslīgi no grafīta. Taču ilgu laiku šie mēģinājumi beidzās neveiksmīgi. Tikai 1955. gadā amerikāņu zinātniekiem un vienlaikus arī zviedru zinātniekiem izdevās iegūt mākslīgos dimantus, ilgstoši karsējot grafītu aptuveni 3000°C temperatūrā un uzturot ļoti augstu spiedienu (10^{10} Pa). Arī Padomju Savienībā ir izstrādāta mākslīgo dimantu iegūšanas metode un 1961. gadā uzsākta to rūpnieciskā ražošana. Turklāt 1969. gadā mūsu valstī sintezēti dimanta pavedienuveida kristāli, pie tam tie iegūti parastajā spiedienā. Pavedienuveida kristāliem jeb «ūsām» ir tāda struktūra, kurā praktiski nav defektu, un šiem kristāliem piemīt ļoti augsta izturība.

Karsējot dimantu skābeklī, tas sadeg, veidojot oglekļa(IV) oksīdu. Ja dimantu stipri karsē bez gaisa piekļuves, tas pārvēršas grafītā.

Grafīts ir tumšpelēki kristāli ar vāju metālisku spīdumu. Tam ir slāņains kristālrežģis. Visi oglekļa atomi grafītā atrodas sp^2 hibridizācijas stāvoklī — katrs no tiem veido trīs kovalentās σ saites ar blakus atomiem, pie tam leņķi starp saitēm ir 120°. Rezultātā izveidojas plakans režģis, kurš sastāv no regulāriem sešstūriem. Šo sešstūru virsotnēs atrodas oglekļa atomu kodoli; attālumi starp blakus esošajiem kodoliem ir 0,1415 nm.

* Līdzīgs tetraedrīks oglekļa atomu veidoto saišu izvietojums raksturīgs arī piesātinātajiem ogļūdeņražiem un to atvasinājumiem (sk. 429. lpp.).

σ saišu veidošanā piedalās katra oglekļa atoma trīs elektroni. Ceturtais ārējās čaulas elektrons aizņem $2p$ orbitāli, kura hibridizācijā nepiedalās. Tādi nehibridizēti oglekļa atomu elektronu mākoņi ir orientēti perpendikulāri slāņa plaknei un, pārklājoties viens ar otru, veido delokalizētas π saites*. Grafīta struktūra parādīta 118. attēlā.

Grafīta kristālā oglekļa atomu blakus slāņi atrodas samērā lielā attālumā cits no cita (0,335 nm). Tas nozīmē, ka saites starp oglekļa atomiem, kas atrodas dažādos slāņos, ir vājas. Blakus slāņus savā starpā saista galvenokārt Van der Vālsa spēki, taču daļēji šīm saitēm ir arī metālisks raksturs, t. i., to nosaka kolektīvizētie visu kristāla atomu elektroni**.

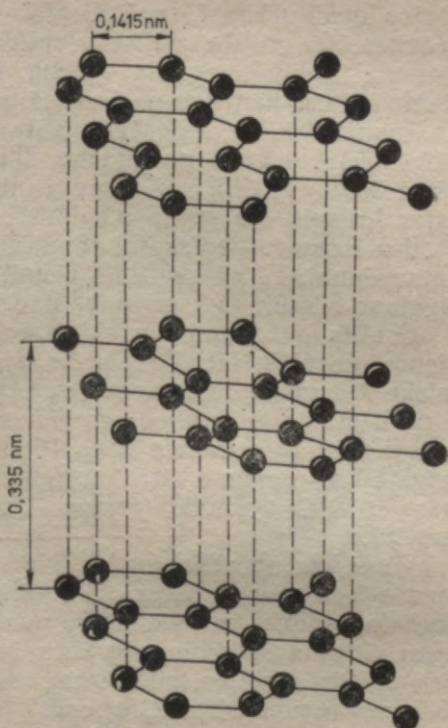
Ar to izskaidrojama grafīta samērā augstā elektrovadītspēja un siltumvadītspēja ne tikai slāņu virzienā, bet arī tiem perpendikulāri.

Grafīta struktūra nosaka tā īpašību stipro anizotropiju. Tā, piemēram, grafīta siltumvadītspēja slāņu plaknes virzienā ir $4,0 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, bet perpendikulāri šim virzienam — $0,79 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$. Grafīta elektriskā pretestība slāņu plaknes virzienā ir 10^4 reīzu mazāka nekā tai perpendikulārā virzienā.

Grafīta kristālā atsevišķie atomu slāņi savā starpā saistīti ļoti vāji, tādēļ tie viegli atdalāmi cits no cita. Ar to izskaidrojama grafīta zemā mehāniskā izturība. Ja ar grafīta gabaliņu velk pa papīru, tad sīki grafīta zvīņveida kristāliņi pielīp papīram, atstājot uz tā pelēku svītru. Tādēļ grafītu izmanto zīmuļu izgatavošanai.

Gaisā grafīts nedeg pat stipri karsējot, bet viegli sadeg tirā skābeklī, pārvēršoties oglekļa(IV) oksīdā.

Tā kā grafītam piemīt elektrovadītspēja, to lieto elektrodu izgatavošanai. No grafīta un mālu maisījuma izgatavo ugunsizturīgus



118. att. Grafīta struktūra.

* Analogi σ un π saites veidojas benzola molekulā. Šo saišu sistēma sīkāk iztirzāta 167. §.

** Par metālisko saiti sk. 190. §.

tīģelus metālu kausēšanai. Grafīta un eļļas maisījums ir lieliska zieģviela, jo grafīta zvīņas aizpilda materiāla virsmas negludumus un izveidojas gluda virsma, kas atvieglo slīdi. Grafītu izmanto arī par neitronu palēninātāju kodolreaktoros.

Rūpniecībā bez dabiskā grafīta lieto arī mākslīgo grafītu. To galvenokārt iegūst no labāko šķirņu akmeņoglēm. Akmeņogļu pārvēršanās grafītā notiek aptuveni 3000°C temperatūrā elektriskajās krāsnīs bez gaisa pieplūdes. Dabisko un it īpaši mākslīgo grafītu izmanto ķīmiskajai rūpniecībai nepieciešamu materiālu izgatavošanai. Tā kā grafītam piemīt augsta ķīmiskā izturība, no tā izgatavo oderējumus, caurules u. c.

Grafīts ir termodinamiski stabils plašā temperatūras un spiediena intervālā, tātad arī parastajos apstākļos. Tādēļ termodinamisko lielumu aprēķinos par oglekļa standartstāvokli pieņem grafītu. Dimants ir termodinamiski stabils tikai, pastāvot augstam spiedienam (augstākam nekā 10^9 Pa). Taču dimanta pārvēršanās grafītā ar manāmu ātrumu noris temperatūrās, kas augstākas par 1000°C; 1750°C temperatūrā dimants strauji pārvēršas grafītā.

Amorfais ogleklis (ogle). Karsējot oglekli saturošus savienojumus bez gaisa piekļuves, izdalās melna masa, kuru sauc par amorfo oglekli jeb vienkārši par ogli. Tāds ogleklis sastāv no nesakārtotas struktūras grafīta kristāliņiem. Ogle šķīst daudzos izkausētos metālos, piemēram, dzelzī, niķelī un platīnā. Ogles blīvums ir no 1,8 līdz 2,1 g/cm³.

Dažāda veida ogles būtiski atšķiras pēc savām īpašībām atkarībā no tā, no kādas vielas tās iegūtas, kā arī no iegūšanas paņēmiena. Turklāt tās vienmēr satur piemaisījumus, kuri stipri ietekmē to īpašības. Svarīgākie tehnisko ogļu veidi ir *kokss, kokogle, kaulu ogle* un *kvēpi*.

Koksu iegūst akmeņogļu sausajā pārtvaicē. To izmanto galvenokārt metalurģijā metālu kausēšanai no rūdām.

Kokogli iegūst, karsējot koksnī bez gaisa piekļuves. Šajā procesā iegūst arī vērtīgus sausās pārtvaices produktus — metilspirtu, etiķskābi u. c. Kokogli izmanto metalurģijā, rūpniecībā un kalēju darbos.

Tā kā kokoglei ir poraina struktūra, tai piemīt augsta adsorbcijas spēja.

Lai novērotu, kā ogle adsorbē gāzes, var izdarīt šādu eksperimentu. Stikla cilindru piepilda ar amonjaku un tā vaļējo galu iegremdē trauciņā ar dzīvsudrabu (sk. 119. att.). Pēc tam gāzes liesmā nokaitē kokogles gabaliņu, iegremdē to dzīvsudrabā zem cilindra atveres. Ogle uzpeld virs dzīvsudraba cilindrā, un dzīvsudrabs tūlīt sāk celties cilindrā uz augšu, jo ogle adsorbē amonjaku.

Īpaši labi gāzes adsorbē *aktīvā ogle* (sk. 306. lpp.). To lieto gaistošu šķidrums tvaiku un gāzu adsorbēšanai no gaisa un

no gāzu maisījuma, gāzmaskās, un par katalizatoru dažās ķīmiskās rūpniecības nozarēs.

Oglei piemīt spēja adsorbēt ne tikai gāzes, bet arī izšķīdinātas vielas. Šo oglei īpašību XVIII gadsimta beigās atklāja krievu akademiķis T. Lovics.

Kaulu ogli iegūst, pārņemot atkausētus kaulus. Kaulu ogle satur 7...11% oglekļa, aptuveni 80% kalcija fosfāta un citus sāļus. Kaulu oglei raksturīga ļoti liela adsorbēšanas spēja, it īpaši attiecībā pret organiskajām krāsvielām. To izmanto, lai no šķīdumiem atdalītu dažādas krāsvielas.

Kvēpi ir vistīrākais amorfa ogleklis. Rūpniecībā to iegūst, termiski sadalot metānu, kā arī sadedzinot nepietiekama gaisa daudzuma klātienē sveķus, terpentīnu un citas ar oglekli bagātas vielas. Kvēpus izmanto par melno krāsu (tušas, tipogrāfijas krāsas izgatavošanai), kā arī gumijas ražošanā (gumijas sastāvdaļa).

154. Oglekļa ķīmiskās īpašības. Karbīdi.

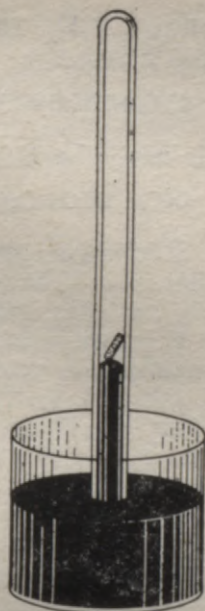
Zemās temperatūrās gan ogle, gan grafitis un it īpaši dimants ir ķīmiski inerti. Karsējot to aktivitāte palielinās — ogle viegli savienojas ar skābekli un ir labs reducētājs. Svarīgākais metalurģijas process — metālu kausēšana no rūdām — tiek realizēts, reducējot metālu oksīdus ar ogli (vai ar oglekļa(II) oksīdu).

Reaģējot ar skābekli, ogleklis veido oglekļa(IV) oksīdu jeb oglekļa dioksīdu CO_2 vai oglekļa(II) oksīdu CO .

Ļoti augstās temperatūrās ogleklis savienojas ar ūdeņradi, sēru, silīciju, boru un daudziem metāliem; ogle reaģē vieglāk nekā grafitis un daudz vieglāk nekā dimants.

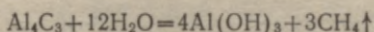
Oglekļa savienojumus ar metāliem un citiem elementiem, kuri attiecībā pret oglekli ir elektropozitīvi, sauc par karbīdiem. Tos iegūst, karsējot metālus vai to oksīdus kopā ar ogli.

Karbīdi ir kristāliskas vielas. Ķīmiskā saite tajos var būt dažāda. Tā, piemēram, daudzi periodiskās sistēmas I, II un III grupas galveno apakšgrupu metālu karbīdi ir sālsveida savienojumi, kuros pārsvarā ir jonu saite. Pie tādiem karbīdiem pieder alumīnija karbīds Al_4C_3 un kalcija karbīds CaC_2 . Al_4C_3 var uzskatīt par produktu, kas rodas, ja ar metāla atomiem aizvieto ūdeņraža atomus metāna molekulā CH_4 , bet CaC_2 — par produktu, kas rodas, ja ar metāla atomiem aizvieto ūdeņraža atomus acetilēna

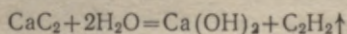


119. att. Ierīce, ar kuru demonstrē, kā ogle adsorbē amonjaku.

molekulā C_2H_2 . Tik tiešām, alumīnija karbīdam reaģējot ar ūdeni, rodas metāns:



bet, kalcija karbīdam reaģējot ar ūdeni, — acetilēns:



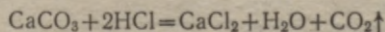
Silīcija karbīdā SiC (sk. 178. §) un bora karbīdā B_4C atomus saista kovalentā saite. Šīm vielām raksturīga liela cietība, tās ir grūti kūstošas un ķīmiski inertas.

Vairums periodiskās sistēmas IV... VIII grupas blakus apakšgrupu metālu veido karbīdus, kuros saite līdzīga metāliskajai saitei (sk. 190. §). Tādēļ šie karbīdi pēc dažām īpašībām līdzīgi metāliem, piemēram, tiem piemīt ievērojama elektrovadītspēja. Tiem raksturīga arī liela cietība, un tie ir grūti kūstoši; šīs grupas karbīdus izmanto vairākās rūpniecības nozarēs.

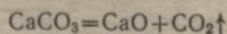
Čuguna un tērauda daudzas vērtīgās īpašības nosaka tajos esošais dzelzs karbīds Fe_3C (sk. 238. §).

155. Oglekļa(IV) oksīds. Ogļskābe. Oglekļa(IV) oksīds CO_2 pastāvīgi veidojas dabā, oksidējoties organiskajām vielām (augu un dzīvnieku palieku pūšana, elpošana, kurināmā sadegšana). Lielos daudzumos tas izdalās no vulkāniskajām plaisām un minerālūdeņu avotiem.

Laboratorijā oglekļa(IV) oksīdu parasti iegūst Kipa aparātā, iedarbojoties uz marmoru $CaCO_3$ ar sālsskābi:



Rūpniecībā lielus daudzumus oglekļa(IV) oksīda iegūst, apdezinot kaļķakmeni:

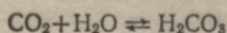


Oglekļa(IV) oksīds parastajos apstākļos ir bezkrāsaina gāze, kura ir aptuveni 1,5 reizes smagāka par gaisu. Tādēļ to var pārliet no viena trauka otrā kā šķidrumu. Normālos apstākļos 1 l oglekļa(IV) oksīda masa ir 1,98 g. Oglekļa(IV) oksīds ūdenī šķīst nedaudz — 1 tilpumā ūdens $20^\circ C$ temperatūrā izšķīst 0,88 tilpumi CO_2 , bet $0^\circ C$ temperatūrā — 1,7 tilpumi CO_2 . Oglekļa(IV) oksīdu izmanto sodas iegūšanai pēc amonjaka-hlorīda metodes (sk. turpmāk), karbamīda sintēzei (sk. turpmāk), ogļskābes sāļu iegūšanai, kā arī minerālūdeņu, augļūdeņu un citu dzērienu gāzēšanai.

Aptuveni zem 0,6 MPa spiediena oglekļa(IV) oksīds pārvēršas šķidrumā. Šķidru oglekļa(IV) oksīdu uzglabā tērauda balonos. Ja šķidro CO_2 strauji laiž ārā no balona, šķidrumam iztvaikojot, tiek absorbēts tik daudz siltuma, ka CO_2 pārvēršas baltā, cietā sniegveida masā, kura nekūstot sublimējas $-78,5^\circ C$ temperatūrā. Cieto

oglekļa(IV) oksīdu sauc par *sauso ledu* un izmanto ātri bojājošos produktu atdzesēšanai, saldējuma ražošanai un uzglabāšanai, kā arī daudzos citos gadījumos, kad jāiegūst zema temperatūra.

CO₂ šķīdumam ūdenī ir skābena garša un tam ir vāji skāba reakcija, jo šķīdumā atrodas nedaudz ogļskābes H₂CO₃. Ogļskābe rodas šādā apgriezeniskā reakcijā:

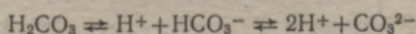


Tādējādi no oglekļa(IV) oksīda izveidojas ogļskābe.

Šīs reakcijas līdzsvars ir stipri novirzīts pa kreisi, — tikai neliels daudzums izšķīdušā CO₂ pārvēršas ogļskābē.

Ogļskābe H₂CO₃ eksistē tikai ūdens šķīdumā. Karsējot šķīdumu, CO₂ iztvaiko un H₂CO₃ rašanās līdzsvars vēl vairāk novirzās pa kreisi, kamēr viss CO₂ iztvaiko.

Ogļskābe ir ļoti vāja skābe. Šķīdumā tā disociē galvenokārt H⁺ un HCO₃⁻ jonus, bet CO₃²⁻ joni veidojas tikai ļoti nedaudz:



Disociācijas konstanti ogļskābes pirmajai disociācijas stadijai, ņemot vērā jonu līdzsvaru ar visu oglekļa(IV) oksīdu šķīdumā (gan CO₂ veidā, gan H₂CO₃ veidā), var izteikt ar šādu attiecību:

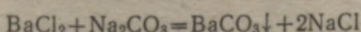
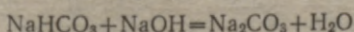
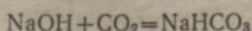
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \cdot 10^{-7}$$

Otrās stadijas disociācijas konstante

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5 \cdot 10^{-11}$$

Kā divvērtīga skābe ogļskābe veido divas sāļu rindas — normālos sāļus, kurus sauc par karbonātiem, un skābos sāļus, kurus sauc par hidroģēnkarbonātiem.

Ogļskābes sāļus var iegūt, vai nu iedarbojoties ar oglekļa(IV) oksīdu uz sārmim, vai arī apmaiņas reakcijās, kuras noris starp šķīstošajiem ogļskābes sāļiem un citu skābju sāļiem, piemēram:

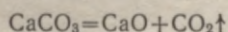
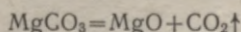


Ar vājām bāzēm ogļskābe vairumā gadījumu veido tikai bāziskos sāļus, piemēram, šādā veidā iegūst vara hidroksokarbonātu (CuOH)₂CO₃. Šāda sastāva dabā sastopamo minerālu sauc par *malahītu*.

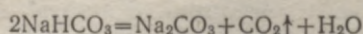
Skābju (pat vāju skābju, piemēram, etiķskābes) iedarbībā karbonāti sadalās, izdalot oglekļa(IV) oksīdu. Šo reakciju bieži

izmanto karbonātu pierādīšanai, jo CO_2 izdalīšanos viegli konstatēt pēc raksturīgās putošanas.

Karsējot visi karbonāti (izņēmums — sārnu metālu karbonāti) sadalās, izdaloties CO_2 . Vairumā gadījumu sadalīšanās produkts ir metāla oksīds, piemēram:

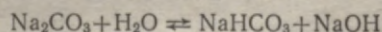


Sārnu metālu hidrogēncarbonāti karsējot pārvēršas karbonātos:

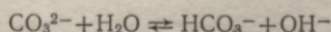


Vairums hidrogēncarbonātu, kā arī kālija, nātrija, rubīdija, cēzija un amonija karbonāts šķīst ūdenī; citu metālu karbonāti ūdenī nešķīst.

Sārnu metālu karbonātu šķīdumiem hidrolīzes rezultātā ir stipri sārmaina reakcija:

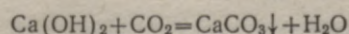


vai

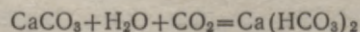


No ogļskābes sāļiem dabā ļoti plaši izplatīts kalcija karbonāts CaCO_3 . Tas sastopams kalķakmens, krita un marmora veidā.

Kalcija karbonāts nešķīst ūdenī. Tādēļ kalķūdens (kalcija hidroksīda šķīdums) saduļķojas, ja caur to laiž oglekļa(IV) oksīdu:



Taču, ja CO_2 caur kalķūdeni laiž ilgu laiku, tad duļķainais šķidrums pakāpeniski kļūst caurspīdīgāks un beidzot kļūst pavisam dzidrs. Tas notiek tādēļ, ka CaCO_3 šķīst un rodas kalcija hidrogēncarbonāts:



Kalcija hidrogēncarbonāts ir nestabila viela. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ šķīdumu vārot vai to ilgstoši uzglabājot gaisā, kalcija hidrogēncarbonāts sadalās, izdalot CO_2 un veidojot kalcija karbonātu.

Ar hidrogēncarbonātu šķīdību ūdenī izskaidrojama karbonātu pastāvīgā pārvietošanās dabā. Augsnes ūdeņi un gruntsūdeņi, kuri satur CO_2 , sūcoties cauri augsnei un caur kalķakmens slāņiem, šķīdina kalcija karbonātu un aiznes to hidrogēncarbonāta veidā uz strautiem, upēm un jūrām. Šajās ūdenskrātuvēs hidrogēncarbonāti vai nu nokļūst upju un jūras dzīvnieku organismos, kuri kalciju izmanto skeleta veidošanai, vai arī, izdalot oglekļa(IV) oksīdu, tie no jauna pārvēršas kalcija karbonātā un veido slāņus.

Tāpat kā kalcija karbonāts, dabā lielos daudzumos sastopams arī magnija karbonāts $MgCO_3$ jeb *magnezīts*. Magnija karbonāts tāpat kā kalcija karbonāts viegli šķīst ūdenī, kas satur CO_2 , veidojot šķīstošo hidroģēnkarbonātu.

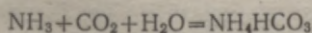
Daži karbonāti ir vērtīgas rūdas, kuras izmanto metālu iegūšanai (piemēram, siderīts jeb dzelzs špats $FeCO_3$, galmejs $ZnCO_3$).

Nātrija karbonāts jeb *soda* Na_2CO_3 . Soda kristālhidrāta veidā atbilst formulai $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Taču šis kristālhidrāts viegli dēdē — zaudē daļu kristalizācijas ūdens.

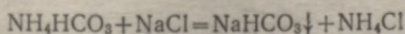
Soda ir viens no galvenajiem ķīmiskās pamatrūpniecības produktiem. To lielos daudzumos izlieto stikla rūpniecībā, celulozes un papīra rūpniecībā, naftas rūpniecībā, tekstilrūpniecībā, ziepju ražošanai un citās rūpniecības nozarēs, kā arī dažādu nātrija sāļu iegūšanai. Soda izmanto arī mājsaimniecībā, galvenokārt par mazgāšanas līdzekli.

Tagad sodu rūpniecībā iegūst pēc amonjaka hlorīda metodes, kura pamatojas uz nātrija hidroģēnkarbonāta veidošanos, ūdens šķīdumā reaģējot nātrija hlorīdam ar amonija hidroģēnkarbonātu.

Koncentrētu nātrija hlorīda šķīdumu piesātina ar amonjaku, tad zem spiediena laiž tajā oglekļa(IV) oksīdu, kuru iegūst, apdedzinot kaļķakmeni. Reaģējot amonjakam, oglekļa(IV) oksīdam un ūdenim, rodas amonija hidroģēnkarbonāts:

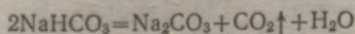


Tas stājas apmaiņas reakcijā ar nātrija hlorīdu, veidojot amonija hlorīdu un nātrija hidroģēnkarbonātu:

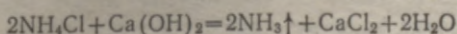


Nātrija hidroģēnkarbonāts aukstā ūdenī šķīst maz un izdalās nogulšņu veidā, kuras nofiltrē.

Nātrija hidroģēnkarbonātu karsējot, tas sadalās par nātrija karbonātu, ūdeni un oglekļa(IV) oksīdu, kurš no jauna tiek ievadīts ražošanā:



Karsējot šķīdumu, kas satur amonija hlorīdu, kopā ar dzēstajiem kaļķiem, izdala amonjaku:



kuru arī no jauna ievada ražošanas procesā.

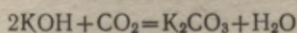
Ražošanas vienīgais atkritumprodukts ir kalcija hlorīds, kurš paliek šķīdumā pēc amonjaka izdalīšanas un kura izlietošana ir ierobežota.

Pēc amonjaka-hlorīda metodes iegūtais nātrijs karbonāts nesatur kristalizācijas ūdeni un to sauc par *kalcinēto sodu*.

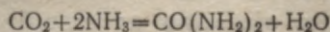
Daļu nātrijs hidroģēnkarbonāta tālāk nepārstrādā. To sauc par *dzeramo sodu* un izmanto medicīnā, konditorejas rūpniecībā un pārtikas rūpniecībā.

Kalcinētās sodas ražošana Padomju Savienībā nepārtraukti palielinās. 1957. gadā saražoja 1,6 milj. t kalcinētās sodas, t. i., aptuveni trīs reizes vairāk nekā 1940. gadā, bet 1976. gadā ieguva 4,8 milj. t šīs produkcijas.

Kālija karbonāts jeb *potaša* K_2CO_3 ir balta pulverveida viela, kas mitrā gaisā izplūst un labi šķīst ūdenī. To lieto ziepju un grūti kūstoša stikla ražošanai, kā arī fotogrāfijā. Potašu iegūst, iedarbojoties ar oglekļa(IV) oksīdu uz kālija hidroksīda šķīdumu, kas rodas kālija hlorīda elektrolīzē:



Liela praktiska nozīme ir *karbamīdam* jeb *urīnvielai* $CO(NH_2)_2$, kurš rodas, paaugstinātā spiedienā reaģējot oglekļa(IV) oksīdam ar amonjaku:



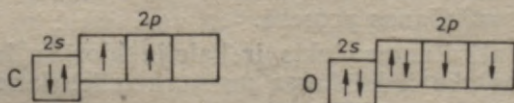
Šo karbamīda iegūšanas metodi 1870. gadā atklāja A. Bazarovs.

Karbamīds ir balti, ūdenī labi šķīstoši kristāli. To izmanto lauksaimniecībā par augstas koncentrācijas slāpekļa mēslojumu un par piedevu atgremotājdzīvnieku barībai. No karbamīda iegūst lētus polimērus, kurus sauc par *karbamīdsveķiem*. Karbamīdu izmanto par izejmateriālu daudzu organisko vielu un ārstniecības preparātu iegūšanai. Dažiem karbamīda atvasinājumiem piemīt herbicīdu īpašības un tos izmanto lauksaimniecības kaitēkļu apkarošanai.

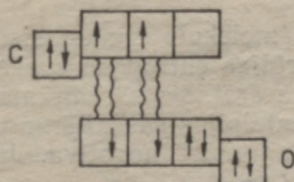
156. Oglekļa(II) oksīds. Oglekļa(II) oksīds ir bezkrāsaina indīga gāze, kas kondensējas par šķidrumu tikai $-192^\circ C$ temperatūrā un sacietē $-205^\circ C$ temperatūrā. Ūdenī oglekļa(II) oksīds šķīst ļoti maz un ar to nereaģē.

CO molekulas elektronstruktūra parādīta 144. lappusē. Kā redzams 53. attēlā, oglekļa atoma un skābekļa atoma seši valences elektroni izvietojušies trijās saistošajās MO, veidojot trīskāršo saiti; šai saitei raksturīga augsta izturība (1076 kJ/mol).

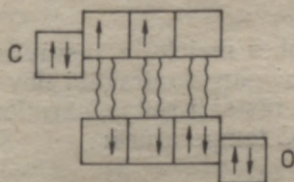
Trīskāršās saites veidošanos CO molekulā var izskaidrot arī ar VS metodi. Divi nesapārotie elektroni, kuri atrodas katrā no reaģējošajiem atomiem



veido divas kovalentās saites:



Kā redzams šajā shēmā, vienu no oglekļa atoma ārējās elektronu čaulas orbitālēm elektroni neaizņem, tādēļ šis atoms var būt elektronu pāra akceptors. Turpretī skābekļa atomam vienā no p orbitālēm saglabājies nedalīts elektronu pāris, tāpēc tas var būt elektronu donors. Tātad izveidojas vēl viena kovalentā saite — donorakceptorā saite:

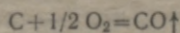


Sādi veidojā molekulā katram atomam ārējā elektronu čaulā ir astoņi elektroni. CO molekulas struktūru var attēlot šādi:

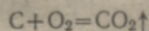


Ar bultiņu parādīta saite, kas veidota pēc donorakceptorā mehānisma.

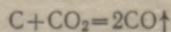
Oglekļa(II) oksīda veidošanos no vienkāršām vielām var attēlot ar šādu reakcijas vienādojumu:



Šīs reakcijas Gibbsa standartenerģija ir -137 kJ/mol , bet reakcijas



Gibbsa standartenerģija ir stipri negatīvāka (-395 kJ/mol). Tādēļ, oglei sadegot zemākās temperatūrās, rodas CO_2 , bet oglekļa(II) oksīds, pat nepietiekot skābeklim, gandrīz nemaz nerodas. Temperatūru paaugstinot līdz $400 \dots 500^\circ\text{C}$, sākas reakcija starp ogli un radušos oglekļa(IV) oksīdu:

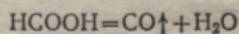


Šī reakcija ir endotermiska, un 298 K temperatūrā Gībsa standartenerģijas izmaiņa, norisot šai reakcijai, ir pozitīva (+120 kJ/mol).

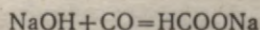
Taču šajā reakcijā divkāršojas gāzes molekulu skaits, sistēmas entropija stipri pieaug un Gībsa enerģijas entropijas saskaitāmais ir negatīvs. Paaugstinoties temperatūrai, šis saskaitāmais (tā absolūtais lielums) kļūst lielāks par entalpijas saskaitāmo un Gībsa enerģijas izmaiņa, norisot reakcijai, kļūst negatīva. Jau 800 °C temperatūrā par CO pārvēršas 80% CO₂.

Aplūkotā reakcija starp oglekli un CO₂, kurā veidojas oglekļa(II) oksīds, noris domnas procesā (sk. 239. §), kā arī gāz-generatoros (sk. 159. §).

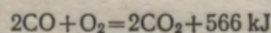
Laboratorijā oglekļa(II) oksīdu parasti iegūst, karstai sērskābei pielejot skudrskābi HCOOH. Sērskābe atņem skudrskābei ūdeni, un rodas oglekļa(II) oksīds:



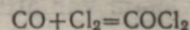
Pēc šīs reakcijas redzams, ka skudrskābes molekula sastāv no oglekļa(II) oksīda un ūdens molekulas. Lai gan skudrskābi nevar iegūt tieši no oglekļa(II) oksīda un ūdens, tās sāļi rodas, sārmiem reaģējot ar oglekļa(II) oksīdu 150...200 °C temperatūrā:



Gaisā oglekļa(II) oksīds deg ar zilganu liesmu, izdalot lielu siltuma daudzumu, un pārvēršas CO₂:



Saules gaismā vai aktīvās ogles (katalizators) klātienē oglekļa(II) oksīds tieši savienojas ar hloru, veidojot ārkārtīgi indīgu gāzi — *fosgēnu*:

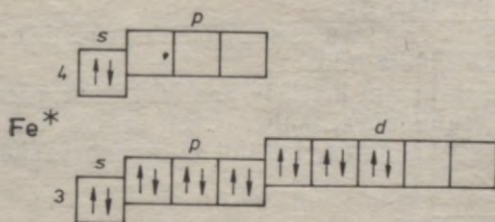


Fosgēns ir svarīgs ķīmiskās rūpniecības produkts. To izmanto dažādu organisko un neorganisko vielu ražošanā, piemēram, krāsvielu ražošanā.

Oglekļa(II) oksīds savienojas ar daudziem metāliem, veidojot metālu karbonilus, piemēram, dzelzs karbonilu Fe(CO)₅, niķeļa karbonilu Ni(CO)₄. Fe(CO)₅ un Ni(CO)₄ ir ļoti indīgi, gaistoši šķidrums. Vairums metālu karbonilu ir kristāliskas vielas. Vislielākā praktiskā nozīme ir niķeļa, kobalta un dzelzs karbonīliem. Tos izmanto ļoti tīru metālu iegūšanai (sk. 193. §), metāllisko pārklājumu uzklāšanai. Metālu karbonili ir arī daudzu svarīgu ķīmisko reakciju katalizatori.

Metālu karbonilu molekulās ķīmiskās saites pēc donorakceptorā mehānisma veido CO molekulas nesapārotie elektroni un ierosinātā metāla atoma brīvās

orbitāles. Tā, piemēram, ierosinātam dzelzs atomam ir piecas neaizņemtas orbitāles:



Tādēļ dzelzs karbonila molekulas sastāvs atbilst formulai $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Paaugstinātā temperatūrā oglekļa(II) oksīds ir labs reducētājs, kuram ir liela nozīme metalurģijā metālu reducēšanā no oksīdiem (sk. 192. un 239. §). CO izmanto arī par gāzveida kuriņamo (sk. 159. §) un par izejvielu vairāku organisko savienojumu sintēzē.

Oglekļa(II) oksīds ir ļoti indīgs, īpaši bīstams tas ir tādēļ, ka tam nav smakas, un saindēties ar to var nemanot. Oglekļa(II) oksīds, kuru sauc par tvana gāzi, viegli savienojas ar asins hemoglobīnu un izveidojies karboksihemoglobīns nevar pārnest skābekli no plaušām uz dažādiem audiem. Ieelpojot svaigu gaisu, izveidojies karboksihemoglobīns pakāpeniski sadalās un hemoglobīns atgūst spēju absorbēt un pārnest skābekli.

157. Oglekļa savienojumi ar sēru un slāpekli. No oglekļa savienojumiem ar sēru un slāpekli liela praktiska nozīme ir *sērogleklīm* CS_2 un *ciānūdeņražskābei* jeb *zilskābei* HCN.

Sēroglekli CS_2 iegūst, laižot sēra tvaikus caur sakarsētu ogļu slāni. CS_2 ir bezkrāsains, gaistošs šķidrums, kas vārās 46°C temperatūrā. Sērogleklis stipri lauž gaismas starus. Ja sēroglekli uzglabā ilgāku laiku, tas kļūst dzeltens un iegūst nepatīkamu smaku.

Sērogleklis ir indīgs un viegli uzliesmo. Tajā labi šķīst sērs, fosfors, jods, dažādi tauki un sveķi. Sēroglekli izmanto augu kaitēkļu apkarošanai, kā arī viskozes iegūšanai (sk. 469. lpp.).

Ciānūdeņražskābe jeb *zilskābe* HCN. Augstā temperatūrā, piemēram, elektriskā loka temperatūrā ogleklis var tieši reaģēt ar slāpekli, veidojot bezkrāsainu, indīgu gāzi *diciānu*, kura molekulas atbilst formulai C_2N_2 . Pēc ķīmiskajām īpašībām diciāns ir līdzīgs halogēniem. Tā, piemēram, tas veido savienojumu ar ūdeņradi HCN, kuram piemīt skābes īpašības un kuru sauc par *ciānūdeņražskābi*.

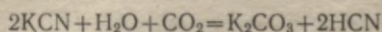
Ciānūdeņražskābe ir bezkrāsains, ļoti gaistošs šķidrums, kurš vārās $26,7^\circ\text{C}$ temperatūrā un kuram piemīt raksturīga rūgto mandeļu smarža.

Ūdens šķīdumā cianūdeņražskābe tikai nedaudz disociē jonus ($K=8 \cdot 10^{-10}$).

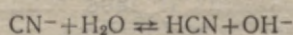
Cianūdeņražskābe ir stipra inde, kas iedarbojas nāvējoši pat ļoti mazās devās (mazākās par 0,05 g).

Cianūdeņražskābes sāļus sauc par cianīdiem. No tiem visplašāk izmanto kālija cianīdu.

Kālija cianīds KCN ir bezkrāsaini kristāli, kas labi šķīst ūdenī. Arī kālija cianīds, tāpat kā cianūdeņražskābe, ir ļoti indīgs. Gaisā CO₂ iedarbībā tas diezgan ātri sadalās, izdalot cianūdeņražskābi un pārvēršoties karbonātā:



Tā kā kālija cianīds ir ļoti vājas skābes sāls, tas ūdens šķīdumā stipri hidrolizējas:



Tādēļ kālija cianīda šķīdumam ir sārmaina reakcija un tam piemīt raksturīgā cianūdeņražskābes smarža. Analogas īpašības ir arī nātrija cianīdam.

Kālija un nātrija cianīdi gaisa skābekļa klātienē šķīdina zeltu un sudrabu. Tādēļ cianīdus izmanto šo metālu izdalīšanai no rūdām (sk. 202. §). Vēl bez tam cianīdus lieto organiskajā sintēzē, galvaniskajā zeltīšanā un sudrabošanā.

158. Kurināmais un tā veidi. Naftai, dabasgāzei, akmeņoglēm, kā arī daudziem citiem oglekļa savienojumiem mūsu dzīvē ir ļoti liela nozīme kā enerģijas avotiem. Sadegot oglēm un oglekli saturošiem savienojumiem, izdalās siltums, kuru izmanto ražošanā, apkurei un ēdiena pagatavošanai. Liela daļa iegūtā siltuma tiek pārvērsta citos enerģijas veidos un to izlieto mehāniskā darba veikšanai.

Galvenie kurināmā veidi ir ogles (izrokamās ogles), kūdra, malka, nafta un dabasgāze.

Ogles izmanto gan tieši sadedzināšanai, gan arī pārstrādei vērtīgākos kurināmos — koksā, šķīdrajā degvielā, gāzveida kurināmajā.

Čariskajā Krievijā ogļu ieguve nevarēja apmierināt pat vāji attīstīto rūpniecību un akmeņogles papildus ievada no ārzemēm. Vienīgā ogļu piegādātāja atradne visai zemei toreiz bija Donbass.

Pēc Oktobra revolūcijas ogļu rūpniecībā notika lielas pārmaiņas. Tika apgūtas jaunas ogļu atradnes Vidusāzijā, Kaukāzā un Austrumsibīrijā. Uzsākta ogļu ieguve arī daudzos citos mūsu zemes rajonos. 1940. gadā Padomju Savienībā ieguva 166 milj. t ogļu, 1954. gadā — 347 milj. t ogļu, bet 1976. gadā — 712 milj. t ogļu. Taču ogļu īpatsvars kurināmā kopprodukcijā samazinās, palielinoties naftas un dabasgāzes īpatsvaram.

Ogles veidojušās no augu atliekām. Jo vecākas ogles, jo tās bagātākas ar oglekli.

Izšķir trīs šādus galvenos ogļu veidus.

Antracīts ir visvecākās ogles. Tam raksturīgs liels blīvums un spīdums. Antracīts vidēji satur 95% oglekļa. Padomju Savienībā no kopējiem ogļu krājumiem antracīta ir aptuveni 5,5%.

Akmeņoglēs ir 75...90% oglekļa. No visiem ogļu veidiem akmeņogles izmanto visplašāk.

Brūnoglēs ir 65...70% oglekļa. Tās ir brūnā krāsā. Tā kā tās ir visjaunākās ogles, tajās bieži saglabājušās koka struktūras pazīmes. Brūnogles ir ļoti higroskopiskas, un tām ir liels pelnu saturs (7...38%), tādēļ tās izmanto tikai par vietējo kurināmo, kā arī par izejvielu ķīmiskai pārstrādei. Brūnogles hidrogenējot (sk. 329. lpp.), iegūst vērtīgu šķidro kurināmo — benzīnu un petroleju.

Kūdra ir ogļu veidošanās pirmās stadijas produkts. Kūdra veidojas purvu dibenā no atmirušajām purva sūnām. Pēc izpētījumiem kūdras krājumiem Padomju Savienība ir visbagātākā valsts pasaulē. Kūdrā ir 55...60% oglekļa. Kūdras galvenais trūkums ir tās lielais pelnu saturs. Kūdru izmanto par vietējo kurināmo.

Kūdras sausajā pārtvaicē iegūst dažus vērtīgus ķīmiskos produktus, kā arī *kūdras koksli*, kurš satur ļoti maz sēra un tādēļ to lieto augstas kvalitātes čuguna kausēšanā.

Malkai kā kurināmajam ir otršķirīga nozīme. Pēdējos gados tās izmantošana rūpniecībā nepārtraukti samazinās.

Naftu par kurināmo sāka plaši lietot kopš XIX gadsimta beigām, kad tika izgudroti iekšdedzes dzinēji, kuros par degvielu lieto naftas pārstrādes produktus.

Taču nafta ir ne tikai ērts un augstvērtīgs kurināmais, bet arī viena no svarīgākajām ķīmiskās rūpniecības produktu (sintētisko spirtu, mazgāšanas līdzekļu, kaučuka, šķīdinātāju utt.) izejviela. Ķīmiskajā rūpniecībā par izejvielu plaši izmanto arī *naftas gāzes*, kuras iegūst naftas atradnēs reizē ar naftu, kā arī naftu pārstrādājot.

Naftas ieguve Padomju Savienībā ar katru gadu palielinās.

Gads	Nafta (milj. t.)
1940	31,1
1954	59,3
1976	520

Dabaspāze, kas sastāv no metāna un citiem piesātinātajiem ogļūdeņražiem, ir ļoti lēts un ērts kurināmais. Dabaspāzes lielo nozīmi varam novērtēt pēc tā, ka kapitālistiskajās valstīs 25 gadu laikā (1937—1962) tās ieguve palielinājusies gandrīz 6 reizes.

Mūsu valstī dabaspāzi sāka izmantot tikai pēckara gados. Milzīgus dabaspāzes krājumus atklāja Ukrainas PSR, Krasnodaras apgabalā, Vidusāzijā un vairākos Sibīrijas rajonos. Tagad uzbūvēti daudzi ļoti gari maģistrālie gāzes vadi. Tie saista dabaspāzes ieguves vietas ar tās izmantošanas rūpnieciskajiem rajoniem un apdzīvotajām vietām.

Gāzes rūpniecība pieder pie tām mūsu zemes smagās industri-
jas nozarēm, kuras attīstās ļoti strauji. Tās pieauguma tempus
raksturo iegūtās dabasgāzes daudzums, kā arī tās gāzes dau-
dzums, kuru iegūst, pārstrādājot ogles un slānekļus. Par mūsu
valsti arvien pieaugošo gāzes rūpniecības attīstību liecina šādi
skaitļi.

Gads	Gāze (mljrd. m ³)
1940	3,4
1955	10,4
1976	321

Dabasgāze ir gan lielisks kurināmais, gan arī ārkārtīgi vērtīga
un ekonomiski izdevīga organiskās sintēzes izejviela. Dabasgāzes
pārstrādei mūsu valstī uzceltas vairākas jaunas ķīmiskās rūpnī-
cas, kā arī vairākas esošās ķīmiskās rūpnīcas tiek rekonstruētas,
lai tajās par izejvielu varētu lietot dabasgāzi.

Sadedzinot vienādu masu dažāda kurināmā, iegūst dažādu
siltuma daudzumu. Tādēļ kurināmā kvalitāti nosaka pēc tā sil-
tumspējas, t. i., siltuma daudzuma, kas izdalās, pilnīgi sa-
degot 1 kg kurināmā.

Dažāda veida kurināmā siltumspējas aptuvenās vērtības ir
šādas.

Kurināmais	Siltumspēja (kJ/ kg)
Sausa malka	19 000
Sausa kūdra	23 000
Brūnogles	28 000
Akmeņogles	35 000
Antracīts	34 000
Kokogle	34 000
Nafta	44 000
Dabasgāze	50 000

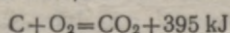
159. Gāzveida kurināmais. Visu veidu cietais kurināmais un
nafta pēc siltumspējas atpaliek no dabasgāzes. Gāzveida kuri-
nāmā augsto siltumspēju nosaka tas, ka, to sadedzinot, nav jāpa-
tērē enerģija, lai sarautu saites starp oglekļa atomiem, kā tas
notiek, sadedzinot cieto kurināmo vai naftu. Turklāt gāzveida kuri-
nāmais pilnīgi sajaucas ar gaisu, tādēļ tā sadedzināšanai nepie-
ciešams tikai ļoti neliels skābekļa pārākums salīdzinājumā ar teo-
rētiskajiem aprēķiniem. Tādā veidā samazinās arī siltuma zudumi,
kas rodas, sasildot skābekļa (gaisa) pārākumu. Gāzi var iepriekš
sasildīt un tādējādi paaugstināt liesmas temperatūru. Gāze ir
viegli transportējama lielos attālumos pa gāzes vadiem.

Svarīgākie gāzveida kurināmā veidi ir dabasgāze (sk. 158. §),
ģeneratorgāze un koksas gāze.

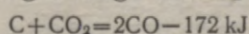
Ģeneratorgāzi iegūst no cietā kurināmā, daļēji oksidējot tajā
esošo oglekli augstā temperatūrā. Šo procesu sauc par cietā kuri-
nāmā *gāzifikāciju*. To realizē speciālās iekārtās — gāzģenerato-
ros. Gāzģenerators ir vertikāla šahta, kurā no augšas iekrauj

kurināmo, bet no apakšas pūš gaisu, skābekli vai ūdens tvaiku, vai arī šo vielu maisījumu. Atkarībā no ģeneratorā ievadīto gāzu sastāva iegūst gaisa gāzi, ūdens gāzi, tvaika-gaisa gāzi (jaukto gāzi) vai cita veida ģeneratorgāzi.

Gaisa gāzi iegūst, pūšot ģāzģeneratorā gaisu. Ģāzģeneratora apakšdaļā noris šāda reakcija:

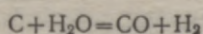


Tā kā šajā reakcijā izdalās liels siltuma daudzums, temperatūra sasniedz 1400...1600°C, augstāk esošie ogļu slāņi sakarst un ogle reagē ar CO₂:



Sādā veidā iegūst gāzi, kura galvenokārt sastāv no oglekļa (II) oksīda un slāpekļa.

Tvaika-gaisa gāzi (jaukto gāzi) iegūst, pūšot ģāzģeneratorā gaisu un ūdens tvaika maisījumu. Šajā gadījumā vienlaikus ar iepriekšminētajām reakcijām noris oglekļa reakcija ar ūdens tvaiku:



Tādējādi jauktās gāzes sastāvā kopā ar oglekļa (II) oksīdu un slāpekli ietilpst arī ūdeņradis, kas paaugstina gāzes siltumspēju. Jaukto gāzi lieto rūpniecībā par kurināmo. Tā ir visizplatītākā un lētākā maksīgā deggāze.

Ūdens gāzi iegūst, laižot pāri sakarsētām ogļēm ūdens tvaiku. Gāze satur līdz 86% CO un H₂. Šo gāzi galvenokārt izmanto ķīmisko produktu sintēzei.

Par *koksa gāzi* sauc gāzi, kuru iegūst, karsējot akmeņogles bez gaisa piekļuves 900...1100°C temperatūrā. Koksa gāzi tirā veidā vai arī maisījumā ar dabasgāzi lieto par kurināmo martenkrāsnīs, stikla rūpnīcu un keramikas rūpnīcu krāsnīs, kā arī komunālajā saimniecībā. Vēl bez tam koksa gāzi lieto par izejvielu ķīmisko produktu sintēzē.

Koksa gāze ir dažādu deggāzu maisījums. Tās sastāvs atkarīgs no izejmateriāla un vidēji ir šāds.

Gāze	Saturs (tilp-%)
Ūdeņradis	59
Metāns	25
Citi ogļūdeņraži	3
Oglekļa(II) oksīds	6
Nedegošie piemaisījumi (CO ₂ , N ₂ , O ₂)	7

Ogļu pazemes ģazifikācija. Ogles var pārvērst ģazveida kurināmajā, ģazificējot tās tieši atradņu vietās (zem zemes). Šāda procesa iespējamību paredzēja jau D. Mendelejevs 1888. ģadā. Tagad Padomju Savienībā un vairākās citās valstīs tiek veikta akmeņogļu un degslānekļu pazemes ģazifikācija.

160. Organisko savienojumu vispārīgs raksturojums. Oglekļa savienojumus (izņēmums ir daži vienkāršākie oglekļa savienojumi) kopš seniem laikiem sauc par organiskajiem savienojumiem, jo dabā tie sastopami gandrīz tikai augu un dzīvnieku organismos, piedalās dzīvības procesos vai arī ir organismu funkcionēšanas vai sabrukšanas produkti. Atšķirībā no organiskajiem savienojumiem tādas vielas kā smiltis, māli, dažādi minerāli, ūdens, oglekļa oksīdi, ogļskābe, tās sāļi un citas vielas pieder pie nedzīvās dabas, tādēļ tos sauc par neorganiskajiem savienojumiem jeb minerālvielām.

Vielu iedalījums organiskajās vielās un neorganiskajās vielās radies tādēļ, ka organiskajiem savienojumiem piemīt savdabīgas, specifiskas īpašības. Ilgu laiku uzskatīja, ka oglekli saturošās vielas, kas veidojas dzīvos organismos, nav iespējams sintezēt no neorganiskajiem savienojumiem.

Uzskatīja, ka organiskie savienojumi rodas īpaša, neizzināma «dzīvības spēka» ietekmē, kurš darbojas tikai dzīvos organismos un nosaka organisko vielu specifiku. Šī mācība bija ideālistiska un to sauca par vitālismu (no latīņu valodas vārda *vitalis* — dzīvības-). Vitālisti centās dzīvās dabas parādībās atrast pierādījumu tam, ka pasaulē eksistē kaut kādi noslēpumaini spēki, kurus nav iespējams izpētīt un kuri nepakļaujas vispārīgajiem fizikas un ķīmijas likumiem. Vitālistu koncepciju vispilnīgāk formulēja viens no XIX gadsimta pirmās puses autoritatīvākajiem ķīmiķiem — zviedru zinātnieks J. Bercēliuss. Vitālistiskie uzskati traucēja organisko savienojumu dabas izpēti, taču zinātnes attīstības gaitā tie tika atspēkoti.

1824. gadā J. Bercēliusa skolnieks vācu ķīmiķis F. Vēlers pirmoreiz no neorganiskās vielas dicitāna NC—CN, karsējot to kopā ar ūdeni, ieguva skābeņskābi HOOC—COOH — organisku savienojumu, kurš līdz tam laikam bija iegūts tikai no augiem. 1828. gadā F. Vēlers pirmoreiz sintezēja dzīvnieku izcelsmes vielu: karsējot neorganisko savienojumu — amonija cianātu NH₄CNO, viņš ieguva urīnvielu (karbamīdu) (NH₂)₂CO; šī viela līdz tam tika izdalīta tikai no urīna.

Drīz pēc tam laboratorijas apstākļos tika sintezētas arī citas organiskās vielas: 1845. gadā Vācijā G. Kolbe sintezēja etiķskābi, 1854. gadā Francijā M. Bertlo — taukus, bet 1861. gadā Krievijā A. Butļerovs — cukurvielu utt.

Tagad sintezējot iegūst ļoti daudz organisko savienojumu. Turklāt ir izrādījies, ka daudzas organiskās vielas ir vienkāršāk un ekonomiski izdevīgāk sintezēt nekā izdalīt no dabas produktiem. Lielākais XX gadsimta 50.—60. gadu ķīmijas sasniegums bija pirmā vienkāršāko olbaltumvielu — hormona insulīna un fer-

menta* ribonukleāzes sintēze. Tādā veidā tika pierādīts, ka pat viskomplicētākās organiskās vielas — olbaltumvielas, kas tieši piedalās dzīvības procesu norisē, ir iespējams sintezēt. Pēc F. Engelsa definīcijas, «Dzīvība ir olbaltuma ķermeņu eksistences veids...»**

Attīstoties organisko savienojumu sintēzei, izzuda krasā robeža, kas atdalīja šos savienojumus no neorganiskajiem savienojumiem, taču nosaukums «organiskie savienojumi» saglabājās. Vairums tagad pazīstamo organisko savienojumu dzīvos organismos pat nav sastopami, bet tos iegūst sintētiskā veidā.

161. Organisko savienojumu raksturīgās īpatnības. Mūsu dienās izpētīto oglekļa savienojumu skaits ir milzīgs. Taču, lai gan dabisko organisko vielu daudzveidība ir liela, tie parasti sastāv no nedaudziem elementiem; to sastāvā vienmēr ietilpst ogleklis, gandrīz vienmēr — ūdeņradis, bieži — skābeklis un slāpeklis, dažreiz — sērs un fosfors. Sos elementus nosauca par organogēniem (t. i., elementiem, kas veido organisko vielu molekulas)***

Organiskajiem savienojumiem ļoti raksturīga izomērija (sk. 435. lpp.). Ir pazīstami daudzi oglekļa savienojumi, kuriem ir vienāds kvalitatīvais un kvantitatīvais sastāvs, kā arī vienādas molekulasmasas, taču pilnīgi atšķirīgas fizikālās un bieži arī ķīmiskās īpašības. Tā, piemēram, sastāvam C_2H_6O (molekulmasa 46,07) atbilst divas dažādas izomēras organiskās vielas — etilspirts — šķidrums, kas vārās $78,4^{\circ}C$ temperatūrā un sajaucas ar ūdeni jebkurās attiecībās, un dimetilēteris — gāze, kas gandrīz nemaz nešķīst ūdenī un pēc ķīmiskajām īpašībām būtiski atšķiras no etilspirta (sk. arī 436. lpp.).

Izomērija arī galvenokārt nosaka organisko savienojumu milzīgo daudzveidību.

Atšķirībā no neorganiskajām vielām organisko vielu attieksme pret karsēšanu ir savdabīga. To kušanas temperatūras nepārsniedz $350 \dots 400^{\circ}C$, bet vairums organisko vielu kūst temperatūrās, kas zemākas par $200 \dots 100^{\circ}C$. Ja organiskās vielas karsē bez gaisa piekļuves, ar tām var notikt dažādas dziļas izmaiņas, kuru rezultātā rodas jaunas vielas ar pilnīgi citādām īpašībām, vai arī (temperatūrās no 400 līdz $600^{\circ}C$) tās pilnīgi sadalās un

* Hormoni — vielas, kuras izdala iekšējās sekrēcijas dziedzeri, — dzīvnieku un cilvēka svarīgāko organisma funkciju regulatori (piemēram, insulīns — aizkuņģa dziedzera hormons ir cukura vielmaiņas regulators). Par fermentiem sk. 172. lpp.

** F. Engelss. Dabas dialektika. R., 1952, 269. lpp.

*** Attīstoties ķīmijai, sintezētas tādas organiskās vielas, kuru sastāvā ietilpst arī daudzi citi elementi. Savienojumi, kuros ar oglekli tieši ir saistīti metāli (Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Sn, Pb u. c.) vai daži nemetāli (Si, As u. c.), tika nosaukti par elementorganiskajiem savienojumiem.

pārogļojas. Ja turpretī organiskās vielas karsē gaisa skābekļa vai citu oksidētāju klātienē, tās parasti pilnīgi sadeg*; to sastāvā ietilpstošais ogleklis pārvēršas oglekļa(IV) oksidā, ūdeņradis — ūdeni, bet slāpekļis parasti izdalās brīvā veidā.**

Viena no svarīgākajām organisko savienojumu īpatnībām, kura ietekmē visas šo savienojumu ķīmiskās īpašības, ir to molekulās esošo saišu raksturs. Visbiežāk šīm saitēm ir spilgti izteikts kovalents raksturs. Tādēļ organiskās vielas parasti ir neelektrolīti, tās ūdens šķīdumos nedisociē jonos un samērā lēni reagē cita ar citu. Laiku, kas nepieciešams, lai līdz galam norisētu reakcijas starp organiskajiem savienojumiem, parasti mēra stundās, bet dažkārt arī dienās. Tādēļ organiskajā ķīmijā īpaši liela nozīme ir dažādu katalizatoru izmantošanai.

Visbeidzot, vēlreiz jāatzīmē organisko savienojumu ļoti lielā bioloģiskā nozīme. Daudzi organiskie savienojumi tieši piedalās dzīvības procesu norisē vai arī ir šo procesu bioloģiskie katalizatori, iniciatori un regulatori (fermenti, vitamīni, hormoni u. c.).

162. Organisko savienojumu ķīmiskās uzbūves teorija. Organisko savienojumu ķīmisko dabu un īpašības, kas tos atšķir no neorganiskajiem savienojumiem, kā arī to daudzveidību izskaidroja ķīmiskās uzbūves teorija, kuru 1861. gadā izveidoja A. Butļerovs (sk. 38. §).

Saskaņā ar šo teoriju savienojumu īpašības nosaka to kvalitatīvais un kvantitatīvais sastāvs, ķīmiskā uzbūve, t. i., secība, kādā molekulu veidojošie atomi savienoti savā starpā, un šo atomu savstarpējā ietekme. Organisko savienojumu ķīmiskās uzbūves teorija, kura tālāk attīstīta un papildināta ar jaunākajām ķīmijas un fizikas atziņām par atomu un molekulu uzbūvi, īpaši par molekulu telpisko struktūru, ķīmisko saišu dabu un atomu savstarpējās ietekmes raksturu, veido organiskās ķīmijas teorētisko pamatu.***

Modernās organisko savienojumu uzbūves teorijas pamattēzes ir šādas.

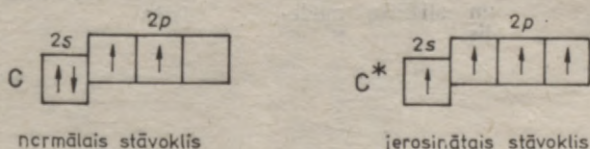
* Tikai sintētiski ir iegūtas vērtīgas organiskās vielas, kurām raksturīga pilnīga stabilitāte pret oksidētāju un augstu temperatūru iedarbību. Tādas vielas ir, piemēram, perfluorogļūdeņraži (perfluorparafīni jeb perfluoralkāni), fluoroplasts (sk. 475. lpp.) u. c.

** Šādā veidā izdara organisko vielu kvantitatīvo analīzi — oglekļa un ūdeņraža daudzumu sadedzinātajā vielā nosaka pēc iegūtā CO₂ un H₂O daudzuma, izdalījušos N₂ izmēra pēc tilpuma, bet skābekļa daudzumu nosaka pēc sadedzinātās vielas masas un citu tajā ietilpstošo elementu masas starpības.

*** A. Butļerova mācību par atomu savstarpējo ietekmi molekulā sīkāk izstrādāja viņa skolnieks Maskavas universitātes profesors V. Markovņikovs (1838—1904), kā arī daudzi citi zinātnieki gan mūsu valstī, gan ārzemēs. Atomu savstarpējās ietekmes pētījumi ir viena no svarīgākajām mūsdienu organiskās ķīmijas problēmām.

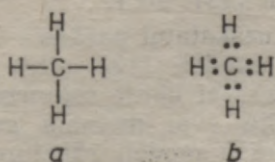
1. Visas organisko savienojumu īpatnības galvenokārt nosaka elementa oglekļa īpašības.

Atbilstoši vietai, kuru ogleklis ieņem periodiskajā sistēmā, tā atoma ārējā elektronu čaulā (*L* čaula) atrodas četri elektroni. Ogleklim nav izteikta tieksme atdot vai pievienot elektronus. Šajā ziņā tas ieņem starpstāvokli starp metāliem un nemetāliem, un tam raksturīga ļoti izteikta spēja veidot kovalentās saites. Oglekļa atoma ārējās elektronu čaulas struktūru var attēlot ar šādām shēmām:



Īerosināts oglekļa atoms var piedalīties četrā kovalento saišu veidošanā. Tādēļ lielākajā daļā savienojumu oglekļa kovalence ir četri.

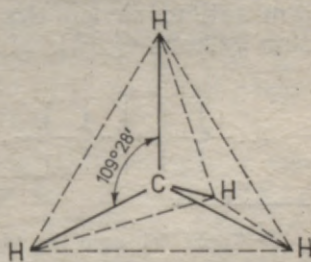
Tā, piemēram, vienkāršākā organiskā savienojuma — ogļūdeņraža *metāna* sastāvs atbilst formulai CH_4 . Metāna uzbūvi var attēlot arī ar struktūrformulu (*a*) vai elektronformulu (*b*):



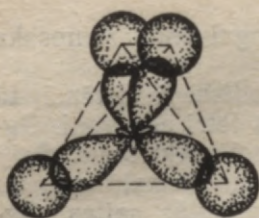
Elektronformulā redzams, ka oglekļa atomam metāna molekulā ir stabila astoņelektronu ārējā elektronu čaula (elektronu oktets), bet ūdeņraža atomiem — stabila divelektronu čaula (elektronu dublets).

Visas četras kovalentās oglekļa saites metāna un citu līdzīgu savienojumu molekulās ir līdzvērtīgas un simetriski vērstas telpā. Oglekļa atoms atrodas it kā tetraedra (regulāras četrskaldņu piramīdas) centrā, bet četri ar to saistītie atomi (metānā tie ir četri ūdeņraža atomi) — tetraedra virsotnēs (120. att.). Leņķi starp jebkura saišu pāra virzieniem (oglekļa valences leņķi) ir vienādi — $109^{\circ}28'$.

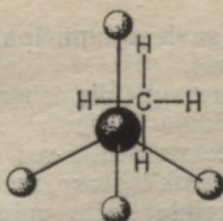
Tas izskaidrojams tādējādi, ka oglekļa atomā, kad tas veido kovalentās saites ar četriem citiem atomiem, no



120. att. Metāna molekulas tetraedriskais modelis.



121. att. σ saišu veidošanās metāna molekulā (shēma).



122. att. Metāna molekulas lodīšu un stienīšu modelis.



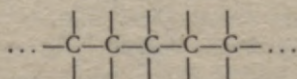
123. att. Metāna molekulas segmentu modelis.

vienas s orbitāles un trim p orbitālēm sp^3 hibridizācijas rezultātā izveidojas četras telpā simetriski izvietotas hibridizētās sp^3 orbitāles, kuras izstieptas virzienā uz tetraedra virsotnēm.

Oglekļa atoma sp^3 hibridizētajiem elektronu mākoņiem pārklājoties ar citu atomu elektronu mākoņiem (metānā — ar ūdeņraža atomu $1s$ elektronu lodveida mākoņiem), rodas četras kovalentās σ saites, kas vērstas uz tetraedra virsotnēm (121. att.).

Metāna molekulas tetraedriskā uzbūve uzskatāmi parādīta tās telpiskajos modeļos — lodīšu un stienīšu modelī (122. att.) un segmentu modelī (123. att.). Baltās lodītes (vai baltie segmenti) attēlo ūdeņraža atomus, bet melnā lodīte (vai melnais segments) — oglekļa atomu. Lodīšu un stienīšu modelī raksturots tikai atomu savstarpējais telpiskais izvietojums, bet no segmentu modeļa bez tam var gūt arī priekšstatu par relatīvajiem starpatomu attālumiem (attālumi starp atomu kodoliem). Kā redzams 122. attēlā, metāna struktūrformulu var uzskatīt par tā telpiskā modeļa projekciju plaknē.

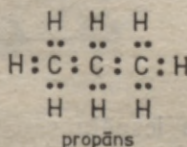
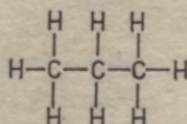
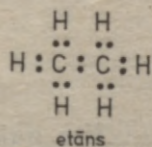
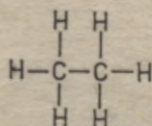
2. Organisko savienojumu daudzveidību nosaka ogleklim piemītoša sevišķa īpašība — tā atomu spēja ar izturīgām kovalentajām saitēm savienoties savā starpā, veidojot praktiski neierobežota garuma oglekļa atomu virknes*:



* Tāpat kā ogleklis, vienādu atomu virknes veido arī IV grupā esošais tā analogs — silīcijs, taču silīcija veidotajās virknēs ir ne vairāk kā seši Si atomi. Pazīstami arī sēra savienojumi, kuros ir garas sēra atomu virknes, taču tie ir nestabili.

Neaizņemtās oglekļa atomu vērtības tiek izmantotas citu atomu vai atomu grupu pievienošanai (ogļūdeņražos — ūdeņraža atomu pievienošanai).

Tā, piemēram, ogļūdeņradī *etānā* C_2H_6 ir divi oglekļa atomi, bet *propānā* C_3H_8 — trīs oglekļa atomi virknē. To struktūru var attēlot ar šādām struktūrformulām un elektronformulām:



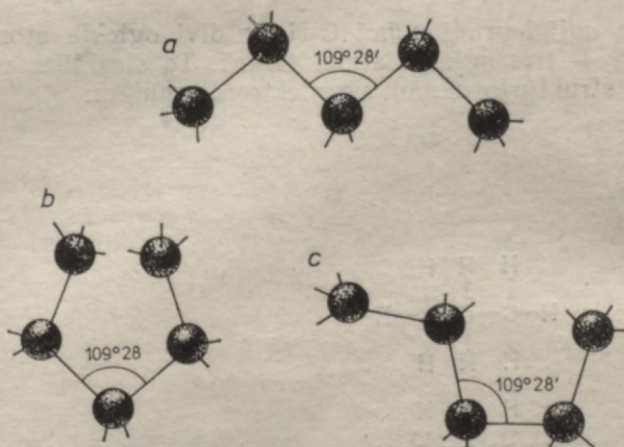
Pazīstami savienojumi, kuru molekulu virknēs ir simtiem oglekļa atomu.

Oglekļa atomu virknei pagarinoties par vienu oglekļa atomu, jāpievieno viena CH_2 grupa. Šādi izmainot kvantitatīvo sastāvu, iegūst jaunu savienojumu, kura īpašības nedaudz atšķiras no iepriekšējā savienojuma īpašībām, t. i., iegūtais savienojums kvalitatīvi atšķiras no sākotnējā savienojuma, taču vispārīgās savienojumu īpašības saglabājas. Tā, piemēram, ir pazīstami ne tikai ogļūdeņraži metāns CH_4 , etāns C_2H_6 , propāns C_3H_8 , bet arī *butāns* C_4H_{10} , *pentāns* C_5H_{12} utt. Tādējādi no daudzveidīgajām organizmajām vielām var izdalīt vienveida savienojumu rindas, kurās katrs nākamais loceklis atšķiras no iepriekšējā par CH_2 grupu. Šādas rindas sauc par *homologu rindām*, bet to locekļi attiecībā cits pret citu ir *homologi*. Šo rindu pastāvēšanu sauc par *homologijas parādību*.

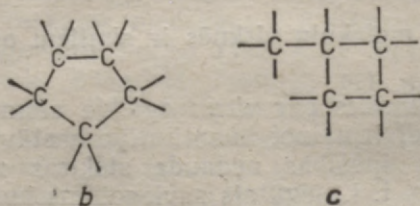
Tāpat ogļūdeņraži metāns, etāns, propāns, butāns utt. ir vienas homologu rindas locekļi. Šo rindu sauc par *piesātināto ogļūdeņražu rindu* jeb, pēc tās pirmā locekļa, — par *metāna homologu rindu*.

Tā kā oglekļa atomu saites veido noteiktu leņķi ($109^{\circ}28'$), oglekļa atomi virknē novietojas nevis taisnā līnijā, bet zigzagveidā (*a*).

Turklāt atomi var griezties ap saites asi, tādēļ oglekļa atomu virknes telpā veido dažādas konformācijas:



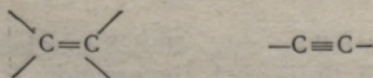
Šāda virkņu struktūra rada iespēju savstarpēji tuvoties galējiem oglekļa atomiem (*b*) vai citiem oglekļa atomiem, kuri neatrodas blakus (*c*). Ja starp šiem oglekļa atomiem rodas saite, oglekļa atomu virknes saslēdzas ciklos (gredzenos), piemēram:



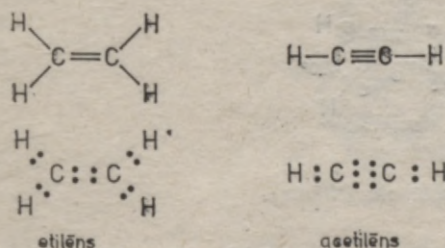
Tāpat organisko savienojumu daudzveidību nosaka arī tas, ka ar vienādu oglekļa atomu skaitu molekulā iespējami gan savienojumi, kam ir vaļēja oglekļa atomu virkne, gan arī savienojumi, kuru molekulās ietilpst oglekļa atomu cikli.

3. Kovalentās saites starp oglekļa atomiem, kuras veido viens kopīgais elektronu pāris, sauc par vienkāršajām (jeb ordinārajām) saitēm.

Saites veidošanās starp oglekļa atomiem var notikt ne tikai ar vienu, bet arī ar divu vai triju kopīgo elektronu pāru līdzdalību. Tad iegūst virknes ar vairākkāršajām saitēm — ar divkāršajām vai trīskāršajām saitēm, kuras attēlo šādi:



Vienkāršākais savienojums ar divkāršo saitī ir *etilēns*, ar trīskāršo saitī — *acetilēns*:

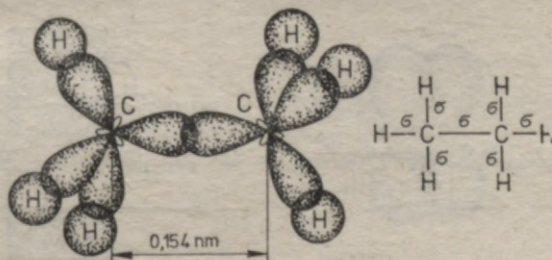


Ogļūdeņražus, kuros ir vairākkāršās saites, sauc par nepiesātinātajiem ogļūdeņražiem. Etilēns ir etilēna homologu rindas pirmais loceklis, bet acetilēns — acetilēna homologu rindas pirmais loceklis.

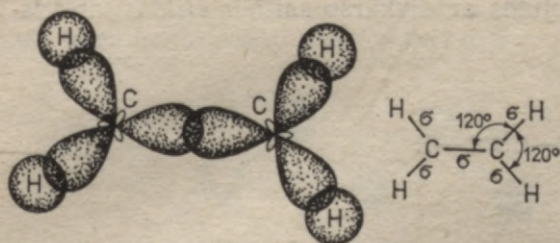
Vienkāršā kovalentā saite C—C (jeb C : C), kura veidojusies, pārklājoties diviem sp^3 hibridizētajiem elektronu mākoņiem pa līniju, kas savieno atomu centrus (pa saites asi), ir σ saite (sk. 128. lpp.). σ saišu veidošanās etāna molekulā parādīta 124. attēlā.

Saites C—H arī ir σ saites — tās veidojas, pa saites asi pārklājoties C atoma sp^3 hibridizētajam mākonim ar H atoma 1s elektrona lodveida mākonī.

Divkāršā un trīskāršā saite starp oglekļa atomiem veidojas nedaudz citādi. Tā, piemēram, etilēna molekulā, veidojoties divkāršajai kovalentajai saitei C=C (jeb C :: C), hibridizējas katra oglekļa atoma viena s orbitāle un tikai divas p orbitāles (sp^2 hibridizācija); katra C atoma viena p orbitāle nehibridizējas. Rezultātā rodas trīs sp^2 hibridizētie elektronu mākoņi, kuri piedalās triju σ saišu veidošanā. Etilēna molekulā ir pavisam piecas σ saites (četras C—H saites un viena C—C saite); tās visas atrodas vienā plaknē un savā stārpā veido 120° leņķus (125. att.).



124. att. σ saišu veidošanās etāna molekulā (shēma).

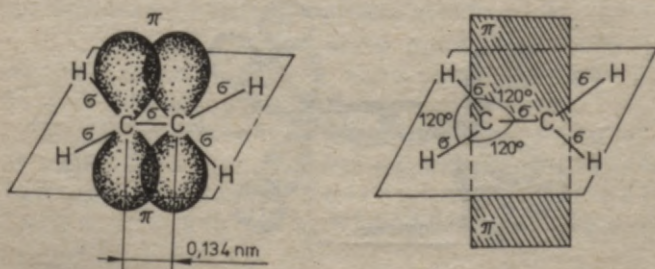


125. att. σ saišu veidošanās etilēna molekulā (shēma).

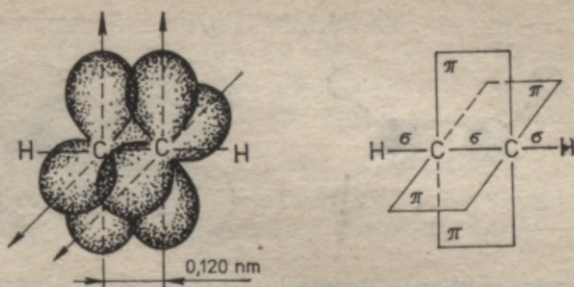
Tādējādi viens no elektronu pāriem saitē $C=C$ veido σ saiti, bet otrais elektronu pāris sastāv no p elektroniem, kas nepedalās hibridizācijā; to mākoņi saglabā telpiska astoņnieka (hanteles) formu un ir orientēti perpendikulāri σ saišu plaknei. p elektronu mākoņi pārklājas virs šīs plaknes un zem tās (126. att.), veidojot π saiti (sk. 128. lpp.). Divkāršā saite $C=C$ tātad sastāv no vienas σ saites un vienas π saites.

Trīskāršā saite $C\equiv C$ (jeb $C:::C$) sastāv no vienas σ saites un divām π saitēm. Piemēram, veidojoties acetilēna molekulai, no katra oglekļa atoma hibridizācijā piedalās viena s orbitāle un tikai viena p orbitāle (sp hibridizācija). Tādēļ rodas divi sp hibridizētie elektronu mākoņi, kuri piedalās divu σ saišu veidošanā. Katra C atoma divu p elektronu mākoņi nehibridizējas, saglabā savu konfigurāciju un piedalās divu π saišu veidošanā. Tādējādi acetilēna molekulā ir pavisam trīs σ saites (viena $C-C$ un divas $C-H$ saites), kuras vērstas pa vienu taisni, un divas π saites, kuras orientētas divās savstarpēji perpendikulārās plaknēs (127. att.).

Vairākkāršās saites (t. i., divkāršās un trīskāršās saites) reakcijās viegli pārvēršas vienkāršajās saitēs; trīskāršā saite vispirms pārvēršas divkāršajā saitē, bet tā savukārt — vienkāršajā saitē. Savienojumiem, kuri satur vairākkāršo saiti, ir augsta reaģētspēja: pie oglekļa atomiem, kas saistīti ar divkāršo vai trīskāršo saiti, viegli pievienojas dažādi atomi vai atomu grupas.



126. att. π saišu veidošanās etilēna molekulā (shēma).



127. att. π saišu veidošanās acetilēna molekulā (shēma).

Vairākkāršo saišu pārvēršanās vienkāršajās saitēs izskaidrojama tādējādi, ka parasti π saites ir vājākas un tādēļ stipri labilākas nekā σ saites. Veidojoties π saitēm, p elektronu mākoņi ar paralēlām asīm pārklājas daudz mazāk nekā elektronu mākoņi, kuri pārklājas pa saites asi (t. i., hibridizētie s elektronu mākoņi vai saites ass virzienā orientētie p elektronu mākoņi).

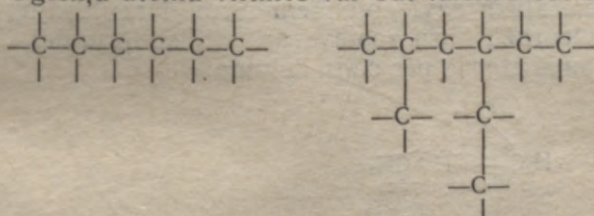
Vairākkāršās saites ir izturīgākas par vienkāršo saiti. Tā $C\equiv C$ saites enerģija ir 535 kJ/mol, saites $C=C$ enerģija — 423 kJ/mol, bet saites $C-C$ enerģija tikai 264 kJ/mol.

No tā var secināt, ka formulās divas svītriņas no trim saitē $C\equiv C$ un viena svītriņa no divām saitē $C=C$ attēlo saites, kuras ir vājākas nekā vienkāršā saite $C-C$.

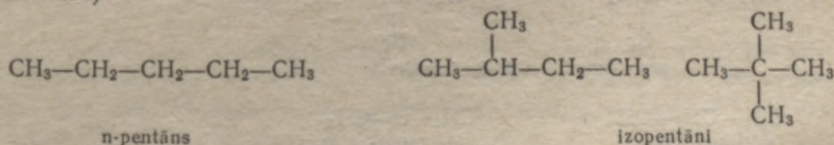
Lodīšu un stienīšu, kā arī segmentu telpiskie modeļi savienojumiem ar divkāršo saiti (piemērs — etilēns) un ar trīskāršo saiti (piemērs — acetilēns) parādīti 128. un 129. attēlā.

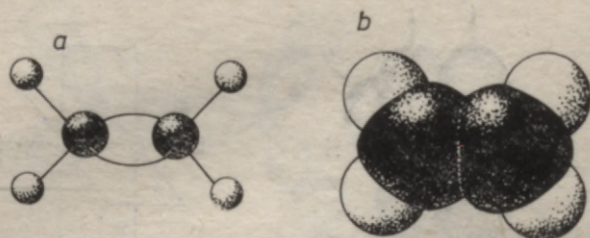
4. Organisko savienojumu ķīmiskās uzbūves teorija izskaidroja daudzos organisko savienojumu izomērijas gadījumus.

Oglekļa atomu virknes var būt taisnas vai sazarotas:

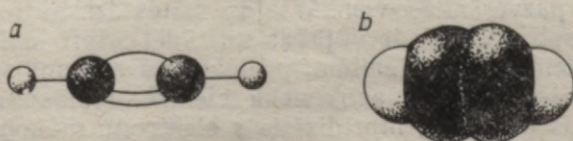


Tā, piemēram, formulai C_5H_{12} atbilst trīs piesātinātie ogļūdeņraži (pentāni) ar dažādu virkņu uzbūvi — viens ar taisnu virkni (normālais pentāns) un divi ar sazarotu virkni (izopentāni):



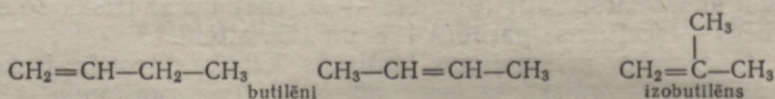


128. att. Etilēna molekulas modeļi:
a — lodīšu un stienīšu modelis; b — segmentu modelis,

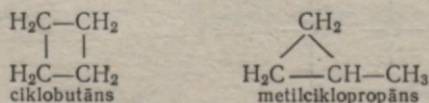


129. att. Acetilēna molekulas modeļi:
a — lodīšu un stienīšu modelis; b — segmentu modelis.

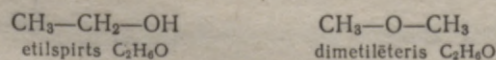
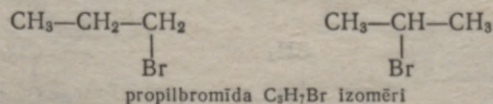
Formulai C₄H₈ atbilst trīs nepiesātinātie ogļūdeņraži (butilēni) — divi normālas uzbūves, bet izomēri pēc divkāršās saites novietojuma, un viens izosavienojums:



Šiem nepiesātinātajiem savienojumiem izomēri savienojumi ir divi cikliskie ogļūdeņraži, kuru sastāvs arī atbilst formulai C₄H₈ un kuri ir izomēri savā starpā pēc cikla lieluma:



Savienojumiem ar vienādu sastāvu var būt atšķirīga uzbūve arī tāpēc, ka atšķirīgs ir citu atomu novietojums oglekļa atomu virknē, piemēram:

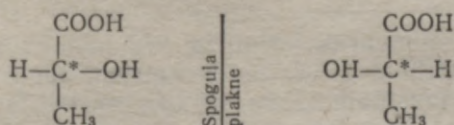


Izomēriju nosaka ne tikai atomu savienošanās dažāda kārtība. Zināmi arī vairāki telpiskās izomērijas (stereoizomērijas) veidi. Stereoizomēriem ir vienāds sastāvs un vienāda atomu savienošanās kārtība, taču atšķirīgs atomu (vai atomu grupu) telpiskais izvietojums.

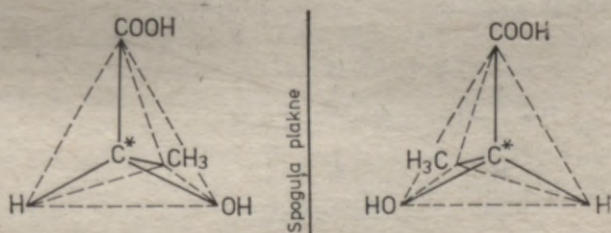
Ja savienojumā ir oglekļa atoms, kas saistīts ar četriem dažādiem atomiem vai atomu grupām (asimetriskais oglekļa atoms), tad iespējami divi šī savienojuma telpiskie izomēri.

130. attēlā parādīti pienskābes $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ divi tetraedriskie

modeļi, kuros asimetriskais oglekļa atoms (formulā tas apzīmēts ar zvaigznīti) atrodas tetraedra centrā. Viegli pamanīt, ka šos modeļus telpā nevar savietot: tie ir it kā viens otra spoguļattēli un attēlo divu dažādu vielu molekulu telpisko konfigurāciju, (šajā piemērā pienskābju molekulu telpisko konfigurāciju). Šīs vielas atšķiras pēc dažām fizikālajām īpašībām, bet galvenokārt pēc bioloģiskajām īpašībām. Šādu izomēriju sauc par spoguļstereoizomēriju, bet atbilstošos izomērus — par spoguļizomēriem*. Spoguļizomēru telpiskās uzbūves atšķirības var attēlot arī struktūrformulās, kurās tiek parādīts atomu grupu atšķirīgais izvietojums pie asimetriskā oglekļa atoma. Piemēram, 130. attēlā parādīto pienskābes izomēru struktūrformulas ir šādas:



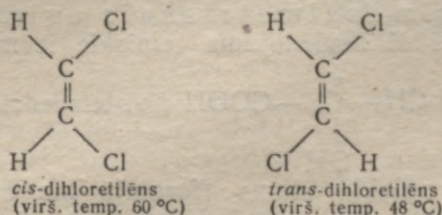
Kā jau norādīts, oglekļa atomi, kas saistīti ar divkāršo saiti, atrodas vienā plaknē ar četrām saitēm, kuras saista tos ar citiem



130. att. Pienskābes spoguļizomēru tetraedriskie modeļi.

* Stereoizomēri ar asimetriskajiem atomiem, to skaitā arī spoguļizomēri, atšķiras pēc optiskajām īpašībām. Ja caur šiem izomēriem laiž polarizētu gaismu, tie dažādi iedarbojas uz šo gaismu, tādēļ tos sauc par optiskajiem izomēriem.

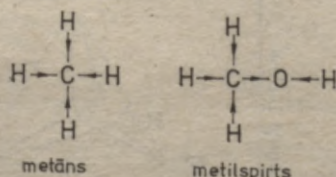
atomiem. Leņķi starp šo saišu virzieniem ir aptuveni vienādi (sk. 126. att.). Ja pie katra no oglekļa atomiem, kuri savā starpā saistīti ar divkāršo saiti, pievienoti dažādi atomi vai atomu grupas, iespējama tā sauktā *geometriskā stereoizomērija* jeb *cis-trans-izomērija*. Šādi telpiskie *geometriskie izomēri* ir, piemēram, dihloretilēnam $\text{CHCl}=\text{CHCl}$:



Viena izomēra molekulās hlora atomi novietoti divkāršās saites vienā pusē (*cis*-izomērs), bet otra izomēra molekulās — divkāršās saites abās pusēs (*trans*-izomērs). Geometriskajiem izomēriem ir atšķirīgas fizikālās un ķīmiskās īpašības. Šo izomēru eksistence saistīta ar to, ka atomi, kurus savieno divkāršā saite, nespēj brīvi griezties ap saites asi (lai šāda griešanās notiktu, jāpārrauj π saite; sk. 126. att.).

5. Organisko vielu molekulās visvairāk savstarpēji cits citu ietekmē tieši saistītie atomi. Šo ietekmi nosaka ķīmiskās saites raksturs, relatīvās elektronegativitātes atšķirība un tātad arī saites polaritāte.

Piemēram, ja spriež pēc summārās formulas, tad metāna molekulā CH_4 un metilspirta molekulā CH_4O visiem četriem ūdeņraža atomiem jābūt ar vienādām īpašībām. Taču, kā tiks apskatīts tālāk, metilspirta molekulā vienu no ūdeņraža atomiem var aizvietot sārnu metāla atoms, bet ar metāna ūdeņraža atomiem šāda reakcija nenotiek. Tas izskaidrojams tādējādi, ka spirta molekulā ūdeņraža atoms tieši saistīts nevis ar oglekļa atomu, bet gan ar skābekļa atomu:



Sajās struktūrformulās ar bultiņām nosacīti parādīta kovalentās saites veidojošo elektronu pāru nobīde atomu atšķirīgās elektronegativitātes rezultātā. Metāna molekulā šī nobīde saitē $\text{H} \rightarrow \text{C}$ ir neliela, jo oglekļa elektronegativitāte (2,5) tikai nedaudz pārsniedz ūdeņraža elektronegativitāti (2,1) (sk. 7. tab. 120. lpp.). Pie tam metāna molekula ir simetriska. Turpretī spirta

molekulā saite $O-H$ ir stipri polarizēta, jo skābeklis (elektro-negativitāte 3,5) daudz spēcīgāk pievelk elektronu pāri; tādēļ ar skābekli saistītajam ūdeņradim piemīt liels kustīgums, t. i., šis atoms vieglāk atdalās protona veidā.

Organisko vielu molekulās nozīme ir arī tieši nesaistīto atomu savstarpējai ietekmei. Tā, piemēram, metilspirta molekulā skābekļa atoma ietekmē palielinās ne tikai tā ūdeņraža atoma kustīgums, kurš tieši saistīts ar skābekli, bet arī ar oglekli saistīto ūdeņraža atoma kustīgums. Tādēļ metilspirts diezgan viegli oksidējas, bet metāns ir relatīvi stabils pret oksidētāju iedarbību. Tas izskaidrojams tādējādi, ka hidroksilgrupas skābeklis spēcīgāk pievelk saites

tes $\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{O}$ elektronu pāri, kura saista to ar oglekli, kam elektronegativitāte ir mazāka. Tā rezultātā oglekļa atoma efektīvais lādiņš (sk. 121. lpp.) kļūst pozitīvāks. Tas savukārt izraisa elektronu pāru vēl lielāku nobīdi metilspirta molekulā esošajās $H-C$ saitēs salīdzinājumā ar tādām pašām saitēm metāna molekulā. Oksidētāju iedarbībā H atomi, kas spirta molekulā saistīti ar to pašu oglekļa atomu, ar kuru saistīta OH grupa, ievērojami vieglāk nekā ogļūdeņražos atraujas no molekulas un savienojas ar skābekli, veidojot ūdens molekulu. Pie tam ar OH grupu saistīto oglekļa atomu var oksidēt tālāk (sk. 460. lpp.).

Tādu atomu savstarpējā ietekme, kuri cits ar citu nav tieši saistīti, var izplatīties pa oglekļa atomu virkni diezgan lielā attālumā. Tas izskaidrojams ar elektronu mākoņu blīvuma nobīdi visā molekulā, kuru izraisa tajā esošo dažādas elektronegativitātes atomu vai atomu grupu ietekme. Atomu savstarpējā ietekme izplatās arī visā molekulā aptverošajā telpā, pārklājoties to atomu elektronu mākoņiem, kuri ir savstarpēji tuvojušies.

163. Organisko savienojumu klasifikācija. Atkarībā no oglekļa atoma virknes uzbūves organiskos savienojumus iedala trijās grupās.

1. Savienojumi ar vaļējām oglekļa atomu virknēm, kurus sauc par acikliskajiem jeb alifātiskajiem savienojumiem.* Atkarībā no tā, kāda ķīmiskā saite ir starp oglekļa atomiem, šos savienojumus savukārt iedala piesātinātajos savienojumos, kuru molekulās starp oglekļa atomiem ir tikai vienkāršās saites, un nepiesātinātajos savienojumos, kuru molekulās starp oglekļa atomiem ir vairākkāršās saites (divkāršās vai trīskāršās saites).

2. Savienojumi ar slēgtām oglekļa atomu virknēm jeb karbocikliskie savienojumi. Šos savienojumus savukārt iedala divās apakšgrupās.

* Šos savienojumus agrāk sauca par taukrindas savienojumiem. Šis nosaukums radies vēsturiski, jo pirmie izpētītie savienojumi ar garām vaļējām oglekļa atomu virknēm bija skābes, kuras ietilpst tauku sastāvā.

Aromātiskie savienojumi. To molekulu pamatelements ir īpašs sešu oglekļa atomu cikliskais grupējums — benzola cikls (gredzens). Benzola ciklā starp oglekļa atomiem ir īpašas saites, tādēļ savienojumiem, kas satur benzola ciklu, piemīt stipri atšķirīgas ķīmiskās īpašības, kuras sauc par aromātiskajām īpašībām (sk. 451. un 453. lpp.).

Alicikliskie savienojumi. Pie tiem pieder visi pārējie karbocikliskie savienojumi. Tie atšķiras pēc oglekļa atomu skaita ciklā un atkarībā no tā, kāda rakstura saites ir starp šiem atomiem, tie var būt piesātināti un nepiesātināti.

3. Heterocikliskie savienojumi. Šo savienojumu molekulās ir cikli, kuros līdz ar oglekļa atomiem ir arī citu elementu atomi, t. i., heteroatomi (skābeklis, slāpeklis, sērs u. c.).

Katras grupas savienojumus iedala klasēs.

Aciklisko un karbociklisko savienojumu grupās vienkāršākie savienojumi ir ogļūdeņraži, kuri sastāv tikai no oglekļa un ūdeņraža atomiem. Visus pārējos šo grupu savienojumus var uzskatīt par ogļūdeņražu atvasinājumiem, kuri radušies, aizvietojot ogļūdeņraža molekulā vienu, divus vai vairākus ūdeņraža atomus ar citiem atomiem vai atomu grupām.*

Ja no ogļūdeņražu molekulām atņem vienu, divus vai vairākus ūdeņraža atomus, iegūst ogļūdeņražu atlikumus, kurus sauc par ogļūdeņražu radikāļiem; vienvērtīgos radikāļus apzīmē ar simbolu R—, divvērtīgos radikāļus — ar simbolu —R— (jeb R<), bet trīsvērtīgos radikāļus — ar simbolu —R<

Atomus vai atomu grupas, kas ogļūdeņraža molekulā aizvieto ūdeņradi, sauc par funkcionālajām grupām jeb raksturīgajām grupām**, kuras nosaka pie vienas ogļūdeņražu atvasinājumu klases piederšo vielu kopīgās ķīmiskās īpašības. Tālāk dotas dažu klasu organisko savienojumu vispārīgās formulas un nosaukumi (iekavās dotas funkcionālo grupu formulas un nosaukumi).

Ogļūdeņražu halogēnatvasinājumi

R—F	R—Cl	R—Br	R—I
fluorogļūdeņraži	hlorogļūdeņraži	bromogļūdeņraži	jodogļūdeņraži

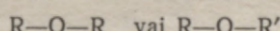
* Heterociklisko savienojumu klasifikācija pamatojas uz cikla lielumu (pieclocķļu, sešlocķļu cikli utt.) un heteroatomu (slāpekļa, sēra u. c.) skaitu molekulā.

** Termins raksturīgās grupas pieņemts saskaņā ar organisko savienojumu sistematisko nomenklatūru (IUPAC nomenklatūru), kuru izveidojusi Starptautiskā teorētiskās un praktiskās ķīmijas apvienība (IUPAC).

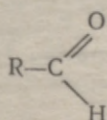
Skābekli saturošie savienojumi



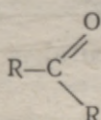
spirti un fenoli
(-OH — spirta vai fenola
hidroksilgrupa)



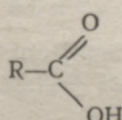
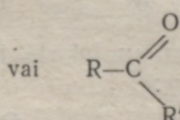
ēteri



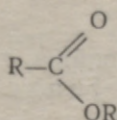
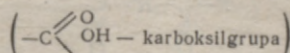
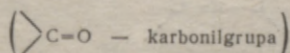
aldehīdi



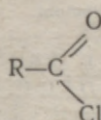
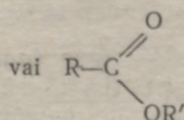
ketoni



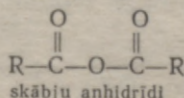
karbonskābes



esteri



skābju hloranhidrīdi



skābju anhidrīdi

Slāpekli saturošie savienojumi



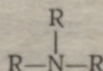
nitrosavienojumi
(-NO₂ — nitrogrupa)



(-NH₂, >NH, >N — aminogrupas)



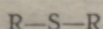
aminj



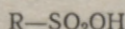
Sēru saturošie savienojumi



tiospirti un tioenoli
(-SH — sulfhidril-
grupa jeb merkaptogrupa)



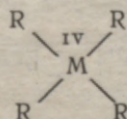
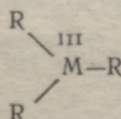
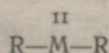
tioēteri jeb sulfīdi



sulfoskābes
(-SO₂OH — sulfo-
grupa)

Elementorganiskie savienojumi

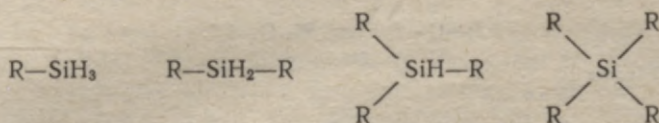
a) Metālorganiskie savienojumi*



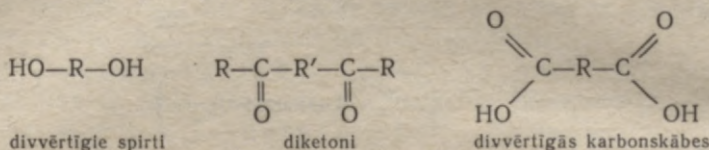
I II III IV

* M, M, M, M — vienvērtīgs, divvērtīgs, trīsvērtīgs un četrvērtīgs metāls.

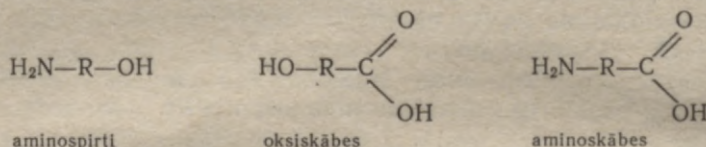
b) Silicijorganiskie savienojumi



Pastāv savienojumi, kuru molekulā ir vairākas vienādas funkcionālās grupas (funkcijas):



Savienojumus, kuros ir vairākas atšķirīgas funkcionālās grupas, sauc par savienojumiem ar dažādām funkcionālajām grupām. Tādi savienojumi ir, piemēram:



Savienojumiem ar dažādām funkcionālajām grupām piemīt īpašību duālisms. Tā, piemēram, aminoskābes vienlaikus uzrāda gan amīnu, gan skābju īpašības, taču gan vienas, gan otras īpašības nedaudz mainās funkcionālo grupu savstarpējās ietekmes rezultātā.

Organisko vielu klases ir ļoti daudzveidīgas; turpmāk īsumā apskatītas tikai svarīgākās no tām.

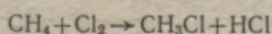
164. Piesātinātie ogļūdeņraži.* Vienkāršākais piesātināto ogļūdeņražu klases pārstāvis ir *metāns* CH_4 . Tā ir bezkrāsaina, viegla, degoša gāze, kurai nav smaržas un kura gandrīz nemaz nešķīst ūdenī. Tā viršanas temperatūra ir $-161,5^\circ\text{C}$, bet kušanas temperatūra -184°C .

Dabā sastopami lieli metāna krājumi. Metāns ir *dabasgāzes* galvenā sastāvdaļa (līdz 97%). Daudz metāna ir *naftas gāzē* (tā izdalās naftas atradņu vietās), kā arī *koksa gāzē*. Metāns izdalās stāvošos purvu, dīķu ūdeņos, kur tas rodas, sadaloties augu atliekām bez gaisa piekļuves. Tādēļ metānu sauc arī par *purva gāzi*. Metāns vienmēr sakrājas akmeņogļu šahtās, un to sauc arī par *raktuvoju gāzi*.

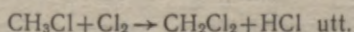
Metāna maisījums ar gaisu ir ļoti sprādzienbīstams (īpaši attiecībā 1 : 10).

* Saskaņā ar sistemātiskās nomenklatūras (IUPAC nomenklatūras) likumiem piesātinātos ogļūdeņražus sauc par alkāniem. Bieži sastopams arī šo ogļūdeņražu agrākais nosaukums *parafīni*, kurš cēlies no latīņu valodas vārdiem *parum affinis* — maza tieksme un kurš nozīmē, ka tie ir ļoti neaktīvi.

Metāna molekulām raksturīga samērā liela izturība. Parastajos apstākļos metāns aktīvi (ar sprādzienu) reaģē ar fluoru, ļoti lēni reaģē ar hloru un gandrīz nemaz nereaģē ar bromu. Metāna reakcija ar hloru vai bromu paātrinās gaismas iedarbībā, kā arī karšējot. Šajās reakcijās ūdeņraža atomi pakāpeniski tiek *aizvietoti* ar halogēna atomiem, un rodas halogēnatvasinājumi, piemēram:



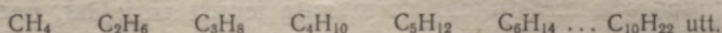
metilhlorīds
(hlormetāns)



dihlormetāns

Metāns deg ar zilganu vai gandrīz bezkrāsainu liesmu, izdaloties lielam siltuma daudzumam (879 kJ/mol). Taču parastajos apstākļos kālija permanganāta šķīdums to neoksidē (piesātinātie ogļūdeņraži neatkrāso violeto KMnO_4 šķīdumu).

Metāns ir pirmais loceklis piesātināto ogļūdeņražu homologu rindā:



metāns etāns propāns butāns pentāns heksāns dekāns

So savienojumu molekulās visi oglekļa atomi savā starpā saistīti ar vienkāršo saiti un oglekļa atomi ir maksimāli «piesātināti» ar ūdeņradi. Jebkura homologa sastāvs atbilst vispārīgajai formulai $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (n — oglekļa atomu skaits). Pēc tās var uzrakstīt formulu piesātinātajam ogļūdeņradim ar jebkuru C atomu skaitu molekulā, piemēram, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ (oktadekāns), $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ (hektāns).

Atnemot no piesātinātā ogļūdeņraža molekulas vienu ūdeņraža atomu, iegūst vienvērtīgu radikāli. Radikāļu sastāvu izsaka vispārīgā formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^-$. To nosaukumus atvasina no atbilstošo piesātināto ogļūdeņražu nosaukumiem, aizstājot izskaņu *-āns* ar *-il* un pievienojot vārdu *radikālis*, piemēram, CH_3^- — *metilradikālis*, C_2H_5^- — *etilradikālis*, C_3H_7^- — *propilradikālis* utt.

Tāpat kā citās homologu rindās, arī metāna homologu rindā izpaužas vispārīgais dabas likums — likums par kvantitatīvo izmaiņu pāreju kvalitatīvās izmaiņās. Izmainot molekulas sastāvu par CH_2 grupu, katru reizi iegūst jaunu vielu, kurai gan ir daudz kopīgu īpašību ar rindas blakus locekļiem, taču dažas īpašības ir atšķirīgas. Homologu atšķirības skaidri izpaužas to fizikālajās īpašībās. Piesātināto ogļūdeņražu homologu rindas pirmie locekļi (no CH_4 līdz C_4H_{10}) ir gāzes, nākamie locekļi (no C_5H_{12} līdz $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) temperatūrās līdz 20°C ir šķidrums, bet visi pārējie šīs homologu rindas locekļi parastajos apstākļos ir cietas vielas. Visos gadījumos viršanas temperatūra un kušanas temperatūra ir jo augstāka, jo lielāka ir piesātinātā ogļūdeņraža molekulmasa.

Ķīmiskā ziņā visi pārējie piesātinātie ogļūdeņraži līdzīgi metānam. Tie ir visai inerti, un tiem raksturīgas tikai ūdeņraža aizvietošanas reakcijas, kuras notiek ļoti lēni. Aukstumā tie neatkrāso bromu šķīdumu un kālija permanganāta šķīdumu.

Visi piesātinātie ogļūdeņraži deg, un tos var izmantot par kurināmo. Tie ietilpst naftas un naftas pārtvaices produktu sastāvā. Frakcionētajā pārtvaicē naftu sadala frakcijās, kurām ir atšķirīgas viršanas temperatūras, un iegūst šādus naftas produktus.

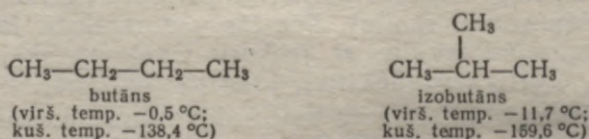
Benzīns pārtvaicējas 40...180°C temperatūrā un satur ogļūdeņražus no C_5H_{12} līdz $C_{10}H_{22}$. Šo frakciju atkārtoti pārtvaicējot, iegūst vieglos naftas produktus, kuru viršanas temperatūras ir zemākas: *petrolēteri* (virš. temp. 40...70°C), *aviācijas benzīnu* (virš. temp. 70...100°C) un *automobiļu benzīnu* (virš. temp. 100...120°C).

Petrolejas frakcija (virš. temp. 180...270°C) satur ogļūdeņražus no $C_{10}H_{22}$ līdz $C_{16}H_{34}$.

Solāreļļa (virš. temp. 270...360°C) satur ogļūdeņražus C_{12} ... C_{20} . No tās iegūst zieķeļļas un dažāda veida dīzeļdegvielu.

Mazuts (naftas atlikums — 40...50%) ir smago (augstāko) ogļūdeņražu maisījums. No mazuta iegūst *zieķeļļas*, *vazeļlinu* un *parafīnu*.

Kā jau minēts, palielinoties C atomu skaitam molekulā, strauji pieaug piesātināto ogļūdeņražu izomēru skaits. Metānam CH_4 , etānam C_2H_6 un propānam C_3H_8 izomēru nav; butānam C_4H_{10} ir divi izomēri:



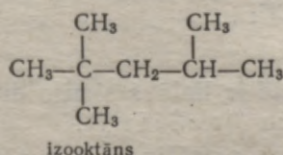
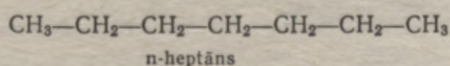
Pentānam C_5H_{12} ir trīs izomēri, heksānam C_6H_{14} — pieci izomēri, heptānam C_7H_{16} — deviņi izomēri, oktānam C_8H_{18} — 18 izomēri, nonānam C_9H_{20} — 35 izomēri. Visi šie ogļūdeņraži ir iegūti. Dekānam $C_{10}H_{22}$ ir 75 izomēri, bet ogļūdeņradim, kura formula $C_{15}H_{32}$, atbilst jau 4347 izomēri. Augstākajiem homoloģiem pagaidām zināmi tikai daži izomēri, taču to eksistences iespēju paredzēja un pierādīja jau A. Butļerovs. Viņš pirmoreiz sintezēja sazarotas virknes ogļūdeņradi — izobutānu.

Tāpat kā atsevišķie homoloģi, arī izomēri atšķiras cits no cita ne tikai pēc fizikālajām īpašībām, bet arī pēc ķīmiskajām īpašībām. Stipri sazarojoties oglekļa atomu virknei, paaugstinās ogļūdeņražu sasaldēšanas temperatūras, un, ja benzīnā ir liels šādu ogļūdeņražu saturs, to nevar izmantot ziemas apstākļos.

Ķīmisko īpašību atšķirība it īpaši ietekmē tieksmi detonēt, kas dažādiem motordegvielas sastāvā ietilpstošajiem ogļūdeņražiem ir atšķirīga.

Motordegvielas detonācija ir ogļūdeņražu ārkārtīgi strauja sadalīšanās — sprādziens, kurš notiek pēkšņi, saspiežot degmaisījumu motora cilindrā. Detonācijas dēļ nav iespējams sasniegt augstu degmaisījuma saspiešanas pakāpi*, un tāpēc palielinās degvielas patēriņš un ātrāk nolietojas motors. Degvielas detonācijas īpašības atkarīgas no degvielas sastāvā ietilpstošo ogļūdeņražu oglekļa atomu virkņu uzbūves. Izomēri ar stipri sazarotu virkni detonē daudz grūtāk nekā izomēri ar nesazarotu virkni.

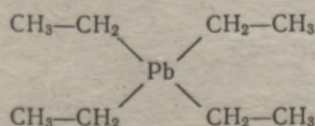
Motordegvielas antidetonācijas īpašības raksturo ar tā saukto oktānskaitli. Oktānskaitļa noteikšanā par standartparaugiem izmanto ogļūdeņradi heptānu C_7H_{16} ar nesazarotu oglekļa atomu virkni, kurš ļoti viegli detonē, un vienu no oktāna izomēriem (izooktānu) ar sazarotu oglekļa atomu virkni, kurš ir stabils pret detonāciju:



Heptāna oktānskaitlis pieņemts par nulli, bet izooktāna oktānskaitlis — par 100. Ja degvielas oktānskaitlis ir 80, tad tas nozīmē, ka dotās degvielas un gaisa maisījums detonē tādos pašos apstākļos kā maisījums, kurš sastāv no 80% izooktāna un 20% heptāna.

Degvielas oktānskaitli var paaugstināt, palielinot degvielā tādu ogļūdeņražu saturu, kuriem ir sazarota oglekļa atomu virkne, kā arī pievienojot antidetonatorus, parasti tetraetilsvinu. Tā neliela piedeva stipri samazina detonāciju.

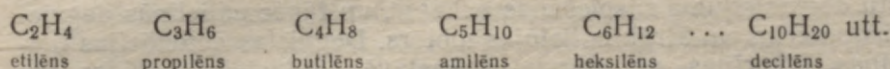
Tetraetilsvins ir smags indīgs šķidrums, kura molekulas uzbūve ir šāda:



Tetraetilsvins pieder pie metālorganiskajiem savienojumiem — vielām, kurās ogļūdeņražu radikāļi tieši saistīti ar kāda metāla atomu. Šīs vielas arvien plašāk izmanto praktiski.

* Paaugstinot degmaisījuma saspiešanas pakāpi, palielinās motora jauda.

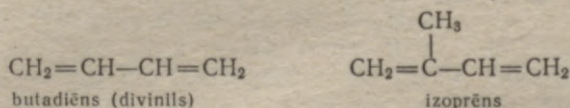
165. **Nepiesātinātie ogļūdeņraži.** Vienkāršākais nepiesātinātais ogļūdeņradis ar divkāršo saiti ir *etilēns* C_2H_4 jeb $CH_2=CH_2$. Etilēns ir pirmais loceklis etilēna homologu rindā*:



Sīs homologu rindas jebkura locekļa sastāvu izsaka vispārīgā formula C_nH_{2n} (n — oglekļa atomu skaits).

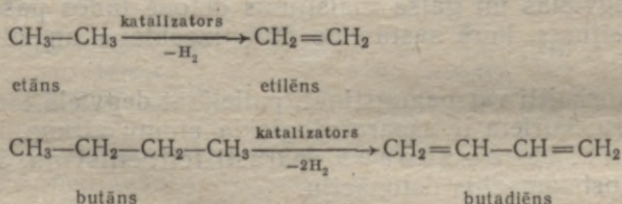
Acetilēna homologu rindas** (ogļūdeņraži ar trīskāršo saiti) pirmais loceklis ir *acetilēns* C_2H_2 jeb $CH\equiv CH$. Sīs rindas ogļūdeņražu vispārīgā formula ir C_nH_{2n-2} .

Vispārīgā formula C_nH_{2n-2} izsaka arī sastāvu, kas atbilst nepiesātinātajiem ogļūdeņražiem ar divām divkāršajām saitēm — diēnu ogļūdeņražiem***. Šādi savienojumi ir, piemēram, *butadiēns* (*divinils*) C_4H_6 un *izoprēns* C_5H_8 :

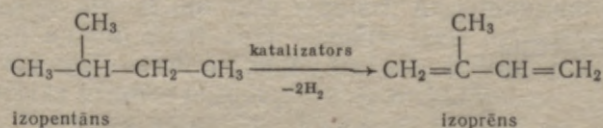


Pazīstami arī ogļūdeņraži, kuru molekulā ir lielāks skaits divkāršo saišu (poliēni) vai trīskāršo saišu (poliīni).

Nepiesātinātos ogļūdeņražus var iegūt no piesātinātajiem ogļūdeņražiem, katalītiski atšķeļot ūdeņradi (dehidrogenēšanas reakcija). Tā, piemēram, no etāna, kas atrodas naftas gāzē, iegūst etilēnu, bet no butāna — butadiēnu:



Izoprēnu var iegūt, dehidrogenējot izopentānu:

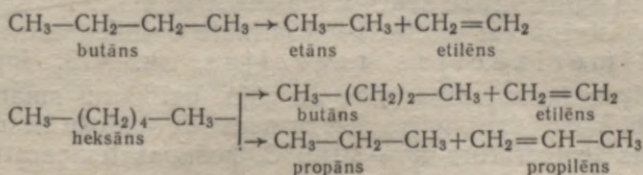


* Agrāk etilēna rindas ogļūdeņražus sauca par olefīniem. Pēc sistematiskās nomenklatūras etilēna rindas ogļūdeņražus sauc par alkēniem.

** Pēc sistematiskās nomenklatūras acetilēna rindas ogļūdeņražus sauc par alkīniem.

*** Šos ogļūdeņražus agrāk sauca par diolefīniem. Pēc sistematiskās nomenklatūras to nosaukums ir alkadiēni.

Svarīgs etilēna un tā homologu iegūšanas avots ir naftas ogļūdeņražu gāzveida un šķidrīe krekinga produkti. Par *krekingu* sauc procesu, kurā ogļūdeņražus ar garām oglekļa atomu virknēm sašķēļ ogļūdeņražos ar mazākām molekulām. Šis process var norisēt katalizatoru klātienē (*katalītiskais krekingš*) vai karsējot piesātinātos ogļūdeņražus 500...700 °C temperatūrā zem spiediena (*termiskais krekingš*). Piemēram:

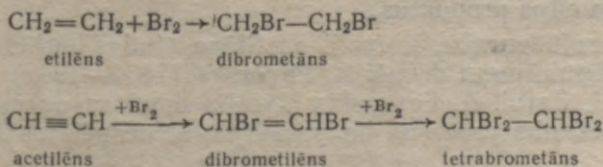


Naftas produktu krekingā no ogļūdeņražiem, kuriem ir augstas viršanas temperatūras, iegūst tādu ogļūdeņražu maisījumu, kuriem ir zemāka viršanas temperatūra. Šādu ogļūdeņražu maisījums ir, piemēram, benzīns. Krekinga procesā reizē ar piesātinātajiem ogļūdeņražiem vienmēr rodas arī nepiesātinātie ogļūdeņraži. Nepiesātinātos ogļūdeņražus, kuri rodas krekinga procesā un naftas gāzēs esošo piesātināto ogļūdeņražu dehidrogenizācijā, arvien plašāk izmanto rūpnieciskajā organiskajā sintēzē par izejvielu plastmasu, ķīmisko šķiedru, spirtu, sintētisko kaučuku, mazgāšanas līdzekli, šķīdinātāju un citu vērtīgu produktu ražošanā.

Etilēna un acetilēna homologu rindās ogļūdeņražu fizikālās īpašības mainās tikpat likumsakarīgi kā piesātināto ogļūdeņražu homologu rindā: pirmie homologu rindu locekļi ir gāzes, nākamie — šķidrums, bet pārējie — vielas, kuras parastajos apstākļos atrodas cietā stāvoklī un kuru kušanas temperatūras un viršanas temperatūras, pieaugot oglekļa atomu skaitam molekulā, pakāpeniski paaugstinās.

Nepiesātināto ogļūdeņražu ķīmiskās īpašības krasi atšķiras no piesātināto ogļūdeņražu ķīmiskajām īpašībām; tie ir ļoti reaģētspējīgi un tiem raksturīgas daudzveidīgas pievienošanas reakcijas. Šādas reakcijas notiek, atomiem vai atomu grupām pievienojoties pie oglekļa atomiem, kuri saistīti ar divkāršo vai trīskāršo saiti. Šajās reakcijās vairākkāršās saites diezgan viegli pārtrūkst un pārvēršas vienkāršajās saitēs.

Tā, piemēram, etilēns un acetilēns viegli pievieno bromu, pārvēršoties atbilstošajos dihalogēnatvasinājumos un tetrahalogēnatvasinājumos:



Reakciju var izmantot nepiesātināto ogļūdeņražu pierādīšanai — bromam raksturīgā brūnā krāsa ātri izzūd.

Vairākkāršo saišu kvalitatīvai pierādīšanai var izmantot arī oksidēšanu ar kālija permanganātu — nepiesātinātie ogļūdeņraži oksidējas ļoti viegli, pārtrūkstot vairākkāršajām saitēm, un violets KMnO_4 šķīdums atkrāsojas.

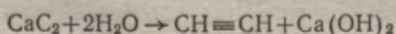
Nepiesātināto ogļūdeņražu svarīga īpašība ir to molekulu spēja savienoties savā starpā vai ar citu nepiesātināto ogļūdeņražu molekulām (polimerizācijas reakcijas, sk. 473. lpp.).

Etilēns C_2H_4 ir bezkrāsaina gāze ar vāju, patīkamu smaržu. Tas diezgan labi šķīst ūdenī, gaisā deg ar nedaudz spīdošu liesmu. Etilēna viršanas temperatūra ir $-103,9^\circ\text{C}$, kušanas temperatūra $-169,4^\circ\text{C}$.

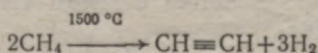
Etilēns ir ļoti svarīga izejviela, kuru izmanto daudzu sintētisko produktu, bet it īpaši etilspirta, etilēnoksīda, etilēnglikola (anti-frīzs) un polietilēna (474. lpp.) ražošanā.

Acetilēns C_2H_2 ir bezkrāsaina gāze ar raksturīgu, vāju smaržu, tā viršanas temperatūra $-83,8^\circ\text{C}$, kušanas temperatūra $-81,8^\circ\text{C}$. Tehniskajam acetilēnam, kuru iegūst no kalcija karbīda, ir nepatīkama smaka piemaisījumu dēļ. Gaisā acetilēns deg ar stipri kūpošu liesmu, pie tam izdalās liels siltuma daudzums. Tādēļ acetilēna un skābekļa maisījumu plaši izmanto metālu metināšanai un griešanai (autogēnajā metināšanā liesmas temperatūra sasniedz 3150°C). Acetilēns ir sprādzienbīstama viela — tā maisījums ar gaisu, kurā ir 2,3...80,7% acetilēna, eksplodē no dzirksteles. Acetilēns grūti šķīst ūdenī, bet zem neliela spiediena (1,2...1,5 MPa) labi šķīst acetonā (līdz 300 tilpumu) un tādā veidā nav sprādzienbīstams.

Līdz pat mūsu dienām visizplatītākā acetilēna iegūšanas metode ir kalcija karbīda CaC_2 un ūdens reakcija (sk. 154. §):



Jauna, moderna acetilēna iegūšanas metode ir ogļūdeņražu, galvenokārt, metāna pirolīze (pārvēršana augstās temperatūrās):

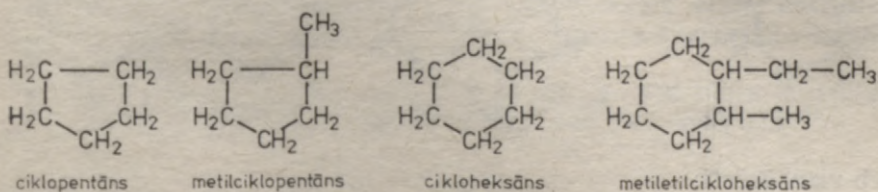


Acetilēns, tāpat kā etilēns, ir vērtīga ķīmiskā izejviela. No tā iegūst etiķskābes aldehīdu, etilspirtu, etiķskābi, sintētiskos kaučukus, plastmasas un citus produktus.

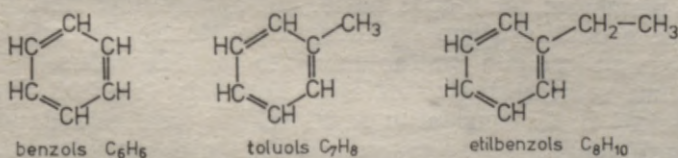
Nepiesātināto ogļūdeņražu, it īpaši acetilēna rindas ogļūdeņražu izpētē lielu ieguldījumu devuši A. Favorska (1860—1945) un tā skolnieku veiktie darbi. A. Favorskis atklājis daudzus dažādus molekulu pārgrupēšanās procesus un parādījis, kā iespējams šos procesus vadīt.

166. Piesātinātie cikliskie ogļūdeņraži. XIX gadsimta astoņdesmitajos gados V. Markovņikovs parādīja, ka atšķirībā no ASV naftas Baku nafta galvenokārt satur cikliskos ogļūdeņražus, kuru cikli sastāv no pieciem vai sešiem oglekļa atomiem. Šo ogļūdeņražu molekulās oglekļa atomi saistīti ar vienkāršajām saitēm tāpat kā piesātinātajos ogļūdeņražos ar vaļēju virkni, tādēļ to īpašības līdzīgas piesātināto ogļūdeņražu īpašībām. Tie pieder pie alicikliskajiem savienojumiem (sk. 440. lpp.), un tos sauc par cikloparafīniem*.

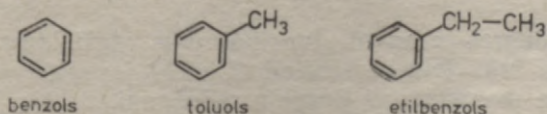
Cikloparafīnu piemēri:



167. Aromātiskie ogļūdeņraži. Ļoti nozīmīgu organisko savienojumu grupu veido aromātiskās rindas cikliskie ogļūdeņraži**. Vienkāršākie no tiem ir *benzols* C_6H_6 un tā homologi, piemēram, *toluols* (metilbenzols) $C_6H_5-CH_3$ un *etilbenzols* $C_6H_5-CH_2CH_3$, kuru sastāvs atbilst vispārīgajai formulai C_nH_{2n-6} . To uzbūvi parasti attēlo ar šādām struktūrformulām:




Visos šajos savienojumos ir īpašs sešu oglekļa atomu grupējums — aromātiskais benzola cikls (gredzens). Benzola cikla struktūrformulu, kurā ir trīs divkāršās saites un trīs vienkāršās saites, jau 1865. gadā ieteica vācu ķīmiķis A. Kekulē. Vienkāršoti benzola ciklu attēlo sešstūra veidā, kurā neraksta ciklā ietilpstošo oglekļa un ūdeņraža atomu simbolus:

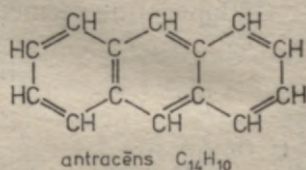
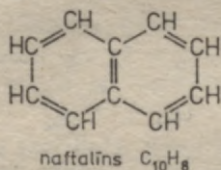
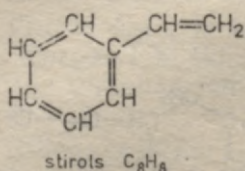


* Pēc sistemātiskās nomenklatūras tos sauc par cikloalkāniem.

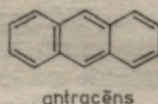
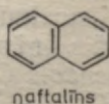
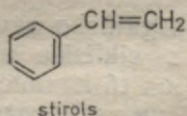
** Pēc sistemātiskās nomenklatūras tos sauc par arēniem.

Benzola vienvērtīgo radikāli C_6H_5- jeb , kuru iegūst, atņemot no benzola cikla jebkura oglekļa atoma vienu ūdeņraža atomu, sauc par *fenilradikāli*.

Pazīstami arī aromātiskie ogļūdeņraži, kuriem ir vairākkāršās saites sānvirknēs, piemēram, *stirols*, kā arī policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži, kuru molekulās ir vairāki benzola cikli, piemēram, *naftalīns* un *antracēns*:

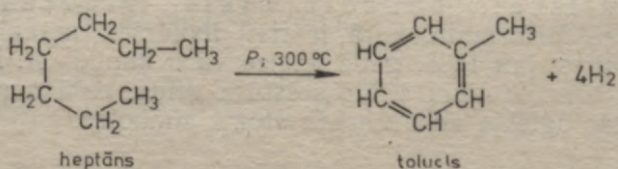


jeb vienkāršoti:



Aromātiskie ogļūdeņraži atrodas akmeņogļu darvā, kuru iegūst akmeņogļu koksēšanā. Cits svarīgs to ieguves avots ir dažu atradņu nafta, piemēram, Maikopas nafta. Lai apmierinātu lielo pieprasījumu pēc aromātiskajiem ogļūdeņražiem, tos iegūst arī, katalītiski aromatizējot naftas acikliskos ogļūdeņražus.

Šo problēmu veiksmīgi atrisināja N. Zelinskis (sk. 306. lpp.) un viņa skolnieki B. Kazanskis un A. Platē, kuri realizēja daudzu piesātināto ogļūdeņražu pārvēršanu aromātiskajos ogļūdeņražos. Tā, piemēram, karsējot heptānu C_7H_{16} katalizatora klātienē, iegūst toluolu:



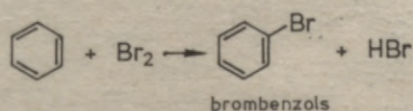
Aromātiskos ogļūdeņražus un to atvasinājumus plaši izmanto plastmasu, sintētisko krāsvielu, ārstniecības vielu, sprāgstvielu, sintētisko kaučuku un mazgāšanas līdzekļu ražošanai.

Benzols un visi savienojumi, kuri satur benzola ciklu, tika nosaukti par aromātiskajiem savienojumiem (XIX gs. sākumā), jo pirmie izpētītie šīs rindas pārstāvji bija smaržvielas vai savienojumi, kas izdalīti no dabiskām aromātiskajām vielām. Tagad pie

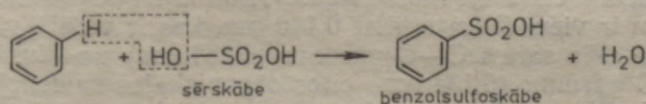
šīs rindas pieder daudz savienojumu, kuriem nav patikama smarža, bet kuriem piemīt tā sauktās aromātiskās īpašības.

Benzols ir bezkrāsains šķidrums ar raksturīgu smaržu; tā viršanas temperatūra 80,1°C, kušanas temperatūra 5,5°C. Benzola aromātiskās īpašības, kuras nosaka tā struktūras īpatnības, izpaužas benzola cikla relatīvajā stabilitātē, kaut gan pēc sastāva tas ir nepiesātināts savienojums. Tā, piemēram, atšķirībā no nepiesātinātajiem savienojumiem ar divkāršajām saitēm benzols ir noturīgs pret oksidētāju iedarbību — tāpat kā piesātinātie ogļūdeņraži, tas neatkrāso kālija permanganāta šķīdumu. Pievienošanas reakcijas benzolam nav raksturīgas, — tieši otrādi, benzolam un citiem aromātiskajiem savienojumiem raksturīgas benzola cikla ūdeņraža atomu aizvietošanas reakcijas. Tālāk apskatītas svarīgākās no šīm reakcijām.

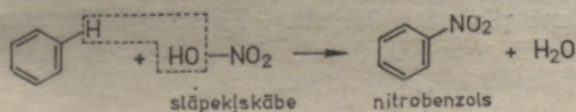
Halogenēšanas reakcija. Broma vai hlora iedarbībā (katalizatoru klātienē) rodas halogēnatvasinājumi:



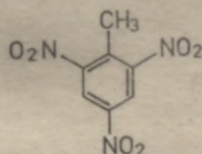
Sulfurēšanas reakcija. Koncentrētas sērskābes iedarbībā (karsējot) rodas sulfoskābes:



Nitrēšanas reakcija. Koncentrētas slāpekļskābes iedarbībā (koncentrētas H₂SO₄ klātienē) rodas nitrosavienojumi:

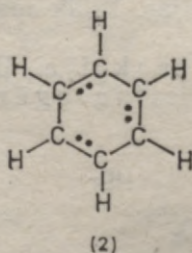
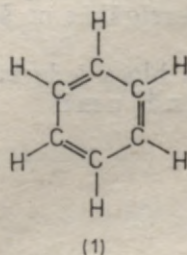


Nitrējot toluolu, iegūst sprāgstvielu — *trinitrotoluolu* (*tritolu* jeb *tolu*):



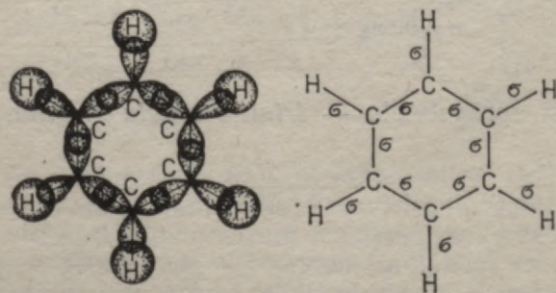
Daudzus citus aromātiskos polinitrosavienojumus (kuri satur trīs vai vairāk nitrogrupu $-\text{NO}_2$) arī izmanto par sprāgstvielām. Nitrosavienojumus var reducēt par aminiem (sk. 175. §).

Benzola formula (1) cikla veidā, kurā divkāršās saites mijas ar vienkāršajām saitēm (Kekulē formula), neprecīzi ataino oglekļa atomu saistību benzola ciklā. Saskaņā ar šo formulu benzola molekulā jābūt trim lokalizētām π saitēm, t. i., trim π elektronu pāriem un katrs no šiem elektronu pāriem fiksēts starp diviem oglekļa atomiem. Ja šos π elektronus apzīmē ar punktiem, benzola cikla uzbūvi var attēlot ar shēmu (2):

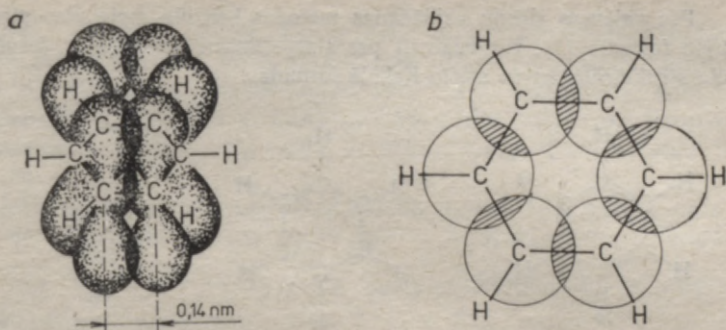


Taču eksperimenti rāda, ka benzola ciklā nav parastu divkāršo saišu, kas mijas ar vienkāršajām saitēm, un visas saites starp C atomiem benzola ciklā ir līdzvērtīgas. Attālumi starp visiem oglekļa atomiem ir vienādi un atbilst 0,140 nm, kas ir vidējā vērtība starp vienkāršās saites C—C garumu (0,154 nm) un divkāršās saites C=C garumu (0,134 nm) citos organiskajos savienojumos (nearomātiskajos savienojumos).

Benzola ciklā katrs oglekļa atoms atrodas sp^2 hibridizācijas stāvoklī un izlieto pa trim vērtības elektroniem, lai veidotu σ saites ar diviem blakus esošajiem oglekļa atomiem un vienu ūdeņraža atomu. Turklāt visi seši oglekļa atomi un visas σ saites C—C un C—H atrodas vienā plaknē (131. att.). Katra oglekļa atoma



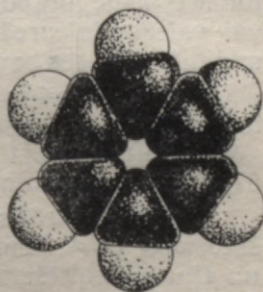
131. att. σ saišu veidošanās benzola molekulā (shēma).



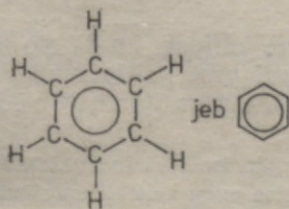
132. att. π elektronu mākoņu pārklāšanās benzola molekulā (shēma).

ceturrtā vērtības elektrona mākonim (t. i., nehibridizētā p elektrona mākonim) ir telpiska astoņnieka forma (hanteles forma), un tas orientēts perpendikulāri benzola cikla plaknei. Katrs no šiem p elektronu mākoņiem pārklājas ar divu blakus esošo oglekļa atomu p elektronu mākoņiem. Pārklāšanās notiek virs cikla plaknes un zem tās, kā tas parādīts 132. attēlā *a* un projekcijā — 132. attēlā *b*. π elektronu mākoņu blīvums benzola molekulā vienmērīgi sadalīts pa visām C—C saitēm. Citiem vārdiem, seši π elektroni ir kopīgi visiem cikla oglekļa atomiem un veido vienotu sešu π elektronu sistēmu

(aromātisko elektronu sekstetu). Ar to izskaidrojams, kāpēc benzola ciklā aromātiskās saites, kas nosaka benzola cikla raksturīgās (aromātiskās) īpašības, ir līdzvērtīgas (izlīdzinātas). Lai attēlotu kopīgā π elektronu mākoņa vienmērīgo sadalījumu un izlīdzinātās saites, benzola formulu dažkārt raksta šādi:

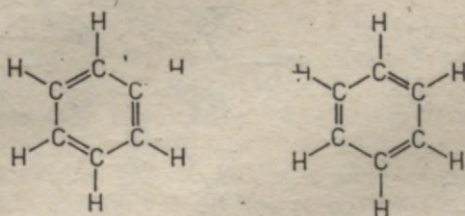


133. att. Benzola molekulas segmentu modelis.



133. attēlā parādīts benzola molekulas segmentu modelis.

Pēc valences shēmu uzklāšanas metodes benzola molekulas struktūru, kuru attēlo formula (1), var uzskatīt par starpstāvokli starp divām iespējamām benzola struktūrām, kuras attēlo Kekulē formulas:



Tā kā benzola molekulā trīs elektronu pāri ir kopīgi visiem sešiem benzola cikla oglekļa atomiem, tad to veidotās saites ir sešcentru saites (sk. 44. §).

168. Ogļūdeņražu halogēnatvasinājumi. Par halogēnatvasinājumiem sauc ogļūdeņražu atvasinājumus, kuru molekulās viens vai vairāki ūdeņraža atomi aizstāti ar halogēnu atomiem. Tālāk minēti šīs klases savienojumu pārstāvji.

Metilēndihlorīds CH_2Cl_2 (*dihlormetāns*) ir šķidrums (virš. temp. $40,1^\circ\text{C}$); to izmanto par šķīdinātāju.

Hloroforms CHCl_3 (*trihlormetāns*) ir šķidrums (virš. temp. $61,3^\circ\text{C}$); to izmanto narkozei ķirurģijā, kā arī par šķīdinātāju.

Tetrahlorglekļis CCl_4 (*tetrahlormetāns*) ir smags nedegošs šķidrums (virš. temp. $76,8^\circ\text{C}$); to izmanto par šķīdinātāju tauku un eļļu ekstrahēšanai no augiem, tauku traipu tīrīšanai un ugunsdzēsības aparātos.

Diļfuordihlormetāns CF_2Cl_2 (freons-12) ir šķidrums, kura viršanas temperatūra $29,8^\circ\text{C}$. Nav indīgs, istabas temperatūrā nereaģē ar metāliem. Tam izvaiķojot, tiek absorbēts liels siltuma daudzums. Izmanto (tāpat kā citus freonus — polifluorhlorogļūdeņražus) saldēšanas iekārtās, kā arī par šķīdinātāju aerosolu ražošanā.

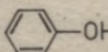
Vinilchlorīds $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ ir etilēna atvasinājums. Bezkrāsaina gāze, kuru iegūst, pievienojot acetilēnam hlorūdeņradi. Viegli polimerizējas, izmanto polivinilhlorīda iegūšanai (sk. 475. lpp.).

Tetrafluoretilēns $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ir bezkrāsaina gāze, kuru iegūst freona-22 (CHF_2Cl) pirolizē. Izmanto fluoroplasta iegūšanai (sk. 475. lpp.).

Daži ogļūdeņražu halogēnatvasinājumi ietilpst indīgo ķīmikāliju* sastāvā, kuras izmanto cīņai pret kaitīgiem kukaiņiem (insekticīdi) un sēnēm, kas bojā augus (fungicīdi).

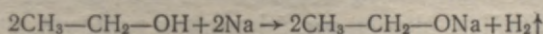
* Indīgajām ķīmikālijām ir ļoti liela nozīme, it īpaši lauksaimniecībā. Ir pietiekami, ja norāda, ka ražas zudumi, kurus izraisa augu kaitēkļi un slimības, var pārsniegt 20%. Tādēļ mūsu valstī tautas saimniecības attīstības plānos pastāvīgi tiek paredzēta ķīmisko augu aizsardzības līdzekļu sortimenta paplašināšana un ievērojama ražošanas palielināšana.

169. **Spirti un fenoli.** Spirti ir piesātināto un nepiesātināto ogļūdeņražu atvasinājumi, kuru molekulās viens vai vairāki ūdeņraža atomi aizvietoti ar hidroksilgrupām.* Tā, piemēram, metilspirts (metanols) $\text{CH}_3\text{—OH}$ ir metāna CH_4 hidroksilatvasinājums, etilspirts (etanols) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ — etāna $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ hidroksilatvasinājums.

Aromātisko ogļūdeņražu atvasinājumus, kuros OH grupa saistīta tieši ar benzola ciklu, sauc par fenoliem. *Fenols* $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$ jeb  — benzola C_6H_6 atvasinājums ir fenolu klases vienkāršākais pārstāvis.

Tāpat kā ūdens molekulas (sk. 70. §), arī zemāko spirtu molekulas savā starpā saistītas ar ūdeņraža saitēm. Tādēļ spirti ir asociēti šķidrums un tiem ir augstākas viršanas temperatūras nekā atbilstošajiem ogļūdeņražiem un citiem organiskajiem savienojumiem, kuriem tāds pats sastāvs un molekulmasa, bet kuru molekulās nav hidroksilgrupas. Fenoli parastajos apstākļos vienmēr ir kristāliskā stāvoklī.

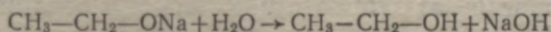
Spirtu un fenolu kopīga īpašība ir to hidroksilgrupas ūdeņraža atoma kustīgums. Tā, piemēram, ja uz spirtu iedarbojas ar sārmu metālu, tas aizvieto hidroksilgrupas ūdeņraža atomu un rodas cieti spirtā šķīstoši savienojumi, kurus sauc par alkoholātiem:



etilspirts

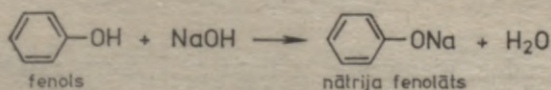
nātrija alkoholāts
(nātrija etilāts)

Formāli šī reakcija atgādina sāļu veidošanos no skābēm, taču alkoholāti ir līdzīgi ļoti vāju skābju sāļiem un ūdenī pilnīgi hidrolizējas, pie tam no jauna rodas spirts un sārms:



Tādēļ, spirtiem reaģējot ar sārmu ūdens šķīdumiem, alkoholāti neveidojas.

Fenolos aromātiskā benzola cikla ietekmē hidroksilgrupas ūdeņradis ir vēl kustīgāks. Atšķirībā no spirtiem fenoli veido fenolātus ne tikai reakcijās ar sārmu metāliem, bet arī sārmu iedarbībā:

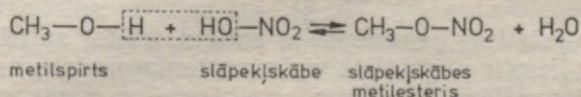


* Pie spirtiem pieder arī cikloparafīnu atvasinājumi (piemēram, *cikloheksanols* $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ — *cikloheksāna* C_6H_{12} atvasinājums), kā arī aromātisko ogļūdeņražu atvasinājumi, kuros OH grupa nav saistīta tieši ar benzola ciklu, bet atrodas sānvirknē (piemēram, aromātiskais *benzilspirts* $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—OH}$ — toluola $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ atvasinājums).

Fenolātus atšķirībā no alkoholātiem ūdens nesadala, taču līdzīgi vāju skābju un stipru bāzu sāļiem ūdens šķīdumos tie daļēji hidrolizējas, un to šķīdumiem ir sārmaina reakcija. Fenolu no fenolāta izspiež pat ogļskābe.

Spirti praktiski nav elektrolīti. Etilspirta disociācijas konstante ir aptuveni 10^{-18} , bet ūdens disociācijas konstante — 10^{-16} , t. i., etilspirts ir vēl vājāka skābe nekā ūdens. Fenola disociācijas konstante ir nedaudz augstāka ($1,3 \cdot 10^{-10}$).

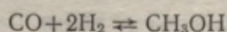
Spirti un fenoli reagē ar skābēm, veidojot esterus, piemēram,



Spirti un fenoli veido esterus ar karbonskābēm (sk. 173. §), kuriem ir praktiska nozīme.

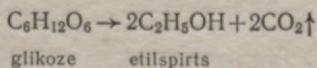
Spirti oksidējas ievērojami vieglāk nekā atbilstošie ogļūdeņraži, un šajās reakcijās rodas aldehīdi vai ketoni (sk. 460. lpp.).

Metilspirts jeb *metanols* CH_3OH ir bezkrāsains šķidrums (virš. temp. $64,7^\circ\text{C}$). *Ļoti indīgs*: neliels metilspirta daudzums rada akūtu, lielāks ir nāvējošs. Metilspirtu lielos daudzumos iegūst sintēzes procesā no oglekļa(II) oksīda un ūdeņraža, pastāvot augstam spiedienam (20...30 MPa) un augstai temperatūrai (400°C), katalizatora ($\sim 90\%$ ZnO un 10% Cr_2O_3) klātienē:



Metilspirts rodas koksnes sausajā pārtvaicē; tādēļ to sauc arī par *koka spirtu*. To izmanto par šķīdinātāju, kā arī citu organisko savienojumu iegūšanai.

Etilspirts jeb *etanols* (*vīna spirts*) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (virš. temp. $78,4^\circ\text{C}$) ir viena no svarīgākajām sākvielām mūsdienu rūpnieciskajā organiskajā sintēzē. Kopš seniem laikiem etilspirtu iegūst dažādu cukurvielu, piemēram, vīnogu cukura jeb glikozes rūgšanas procesā, kuru izraisa rauga sēņu izdalītie fermenti (enzīmi). Rūgšana noris saskaņā ar šādu shēmu:



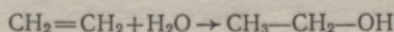
Glikoze brīvā veidā atrodas, piemēram, vīnogu sulā, kuru raudzējot iegūst vīnogu vīnu (spirta saturs 8...16%).

Spirta iegūšanai par izejvielu var izmantot arī polisaharīdu — cieti (468. lpp.), kura atrodas, piemēram, kartupeļos, rudzu, kviešu un kukurūzas graudos. Lai cieti pārvērstu glikozē, tā iepriekš jāhidrolizē. Šajā nolūkā miltus vai sasmalcinātus kartupeļus savāra ūdenī un pēc atdzesēšanas pievieno *iesalu* — sadīgušus un pēc tam izžāvētus un kopā ar ūdeni saberztus miežu graudus. Iesalā

atrodas *diastāze* (komplicēts fermentu maisījums), kura katalītiski ietekmē cietes pārcukurošanu. Pēc pārcukurošanas iegūtajam šķidrumam pievieno raugu, kura fermenta *zimāzes* iedarbībā rodas spirts. To atdestilē un pēc tam attīra, atkārtoti pārtvaicējot.

Tagad pārcukuro arī citu polisaharīdu — celulozi, kura veido koksnes pamatmasu. Celulozi hidrolizē skābju klātienē (piemēram, koksnes skaidas 150...170 °C temperatūrā apstrādā ar 0,1...5% sērskābi zem spiediena 0,7...1,5 MPa). Šādi iegūtais produkts arī satur glikozi un no tā var iegūt spirtu, pārraudzējot ar raugu (*hidrolīzes spirts*).

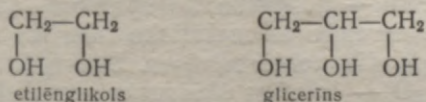
Etilspirtu iegūst arī sintētiski no etilēna. Pēc šīs metodes, etilēnu hidratē ar ūdens tvaiku katalizatoru klātienē:



Pēdējos gados mūsu valstī uzceltas rūpnīcas sintētiskā etilspirta ražošanai no etilēna un palielinājusies spirta ieguve no koksnes. Šādi panākta ievērojama pārtikas produktu ekonomija.*

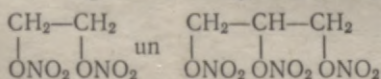
Pazīstami ne tikai spirti ar vienu hidroksilgrupu molekulā (vienvērtīgie spirti jeb alkoholi), bet arī spirti, kuru molekulās ir vairākas hidroksilgrupas (daudzvērtīgie spirti).

Tādi spirti ir, piemēram, divvērtīgais spirts *etilēnglikols* un trīsvērtīgais spirts — *glicerīns*:



Etilēnglikols un glicerīns ir šķidrums ar saldu garšu. To viršanas temperatūras ir augstas un tie sajaucas ar ūdeni jebkurās attiecībās. Etilēnglikolu izmanto par sastāvdaļu antifrīzu (grūti sasaldējamu šķīdumu) pagatavošanai. Ar antifrīziem ziemas apstākļos aizstāj ūdeni automobiļu un aviācijas motoru radiatoros. Etilēnglikola 60% ūdens šķīdums sasaldē tikai -49 °C temperatūrā. Etilēnglikolu izmanto arī sintētiskās šķiedras lavsāna izgatavošanai (sk. 478. lpp.). *Etilēnglikols ir ļoti indīgs.*

Etilēnglikola un glicerīna slāpekļskābes esteriem



kurus nepareizi sauc par nitroetilēnglikolu un nitroglicerīnu, piemīt spēcīgi izteiktas sprāgstvielu īpašības un tos izmanto dinamīta ražošanā.

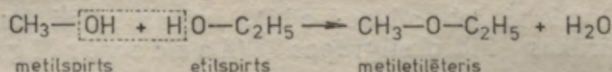
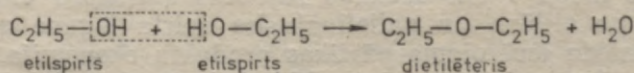
Fenols C₆H₅OH ir bezkrāsaini kristāli (kuš. temp. 41 °C). Fenolam piemīt raksturīga smaka un antiseptiskas īpašības (dezinficē).

* No 5500 t sausu zāģskaidu (vidēja ražīguma kokzāģētavas atkritumu daudzums gada laikā) var iegūt 790 t spirta (pārrēķinot uz 100% spirtu). Tas rada iespēju ietaupīt aptuveni 3000 t graudu vai 10 000 t kartupeļu.

cējošas īpašības, kas kavē kaitīgo mikroorganismu attīstīšanos un nonāvē tos). Kā jau minēts, hidroksilgrupas ūdeņraža skābes īpašības fenolam izteiktas ievērojami stiprāk nekā spirtiem; fenola hidroksilgrupas ūdeņradi var aizvietot ar metālu ne tikai reakcijā ar sārnu metāliem, bet arī fenolam reaģējot ar sārmiem. Tādēļ fenolu sauc arī par *karbolskābi*.

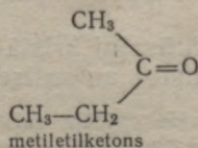
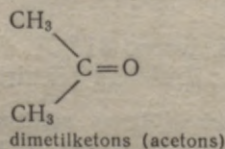
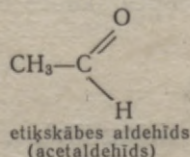
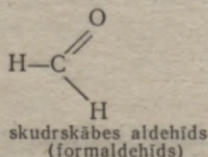
Fenols atrodas akmeņogļu darvā, bet to iegūst arī sintētiski no benzola. Lielos daudzumos fenolu izmanto ārstniecības vielu, krāsvielu un plastmasu (fenoplasti, sk. 478. lpp.) sintēzei, kā arī naftas ziežuļļu attīrīšanai.

170. Ēteri. Par ēteriem sauc organiskos savienojumus, kuru molekulās divi ogļūdeņražu radikāļi saistīti ar skābekļa atomu. Ēterus parasti iegūst, katalītiski atņemot ūdens molekulu no divām viena spirta vai dažādu spirtu molekulām, piemēram:



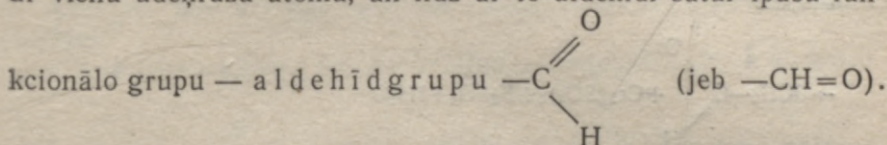
Vairums ēteru ir šķidrums, kas gandrīz nemaz nešķīst ūdenī. Ķīmiskā ziņā tie ir diezgan inerti — atšķirībā no spirtiem tajos nav kustīgā ūdeņraža, tādēļ tie nereaģē ar metālisko nātriju, un atšķirībā no esteriem (sk. 173. §) tie nehidrolizējas. Svarīgākais no ēteriem ir *dietilēteris* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ — laistīgs šķidrums ar raksturīgu smaržu; vārās $35,6^\circ\text{C}$ temperatūrā. To plaši izmanto par šķīdinātāju, kā arī medicīnā narkozei un par dažu medikamentu sastāvdaļu.

171. Aldehīdi un ketoni. Šo savienojumu molekulās ir divvērtīgā karbonilgrupa $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$. Aldehīdos tā saistīta ar vienu H atomu un ogļūdeņraža radikāli*, bet ketonos — ar diviem ogļūdeņražu radikāļiem.

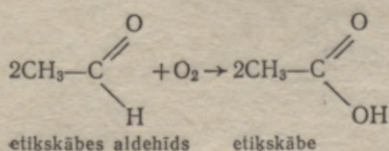


* Skudrskābes aldehīdā karbonilgrupa saistīta ar diviem ūdeņraža atomiem.

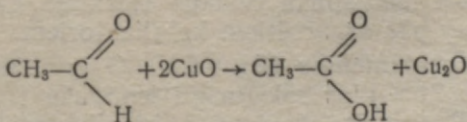
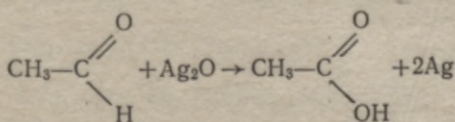
Tā kā gan aldehīdos, gan ketonos ir karbonilgrupa, tā nosaka šo savienojumu īpašību zināmu līdzību. Taču pastāv arī atšķirības, kuru cēlonis ir tāds, ka aldehīdu molekulās karbonilgrupa saistīta ar vienu ūdeņraža atomu, un līdz ar to aldehīdi satur īpašu funkcionālo grupu — aldehīdgrupu —C(=O)H (jeb —CH=O).



Tādēļ aldehīdi ļoti viegli oksidējas, pārvēršoties karbonskābēs (sk. 172. §). Tā, piemēram, oksidējot etiķskābes aldehīdu, iegūst etiķskābi, kuru plaši izmanto rūpniecībā un sadzīvē:



Tā kā aldehīdi viegli oksidējas, tie ir enerģiski reducētāji; ar šo īpašību tie būtiski atšķiras no ketoniem, kuri oksidējas ievērojamā grūtāk. Tā, piemēram, aldehīdi reducē sudraba(I) oksīdu par brīvu sudrabu (sudraba spoguļa reakcija — sudrabs nosēžas uz mēģenes sienām) un vara(II) oksīdu par vara(I) oksīdu:*

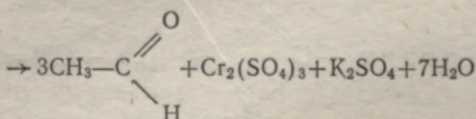
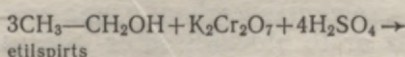


Ketoni šādos apstākļos neoksidējas, tādēļ abas reakcijas izmanto par kvalitatīvām reakcijām aldehīdu pierādīšanai.

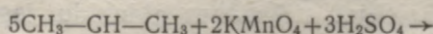
Aldehīdus un ketonus var iegūt, oksidējot atbilstošos spirtus, t. i., spirtus, kuriem ir tāda pati oglekļa atomu virkne un hidroksil-

* Parasti izmanto sudraba(I) oksīda amonjakālu šķīdumu; šāds šķīdums satur kompleksu savienojumu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Vara(II) oksīdu ņem tā vīnskābes kompleksa sārmaina šķīduma veidā (*Fēlinga šķīdums* zilā krāsā); vara(I) oksīds izdalās sarkanu nogulšņu veidā, un reagenta zilā krāsa izzūd.

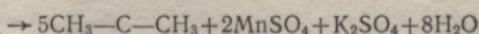
grupa atrodas pie tā paša oglekļa atoma, kurš iegūstamajā aldehīdā vai ketonā veido karbonilgrupu. Piemēram:



etiķskābes aldehīds

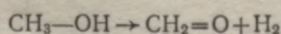
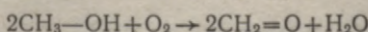


izopropilspirts



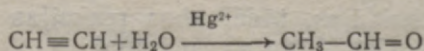
dimetilketons
(acetons)

Skudrskābes aldehīds jeb *formaldehīds* $\text{CH}_2=\text{O}$ ir gāze ar asu nepatīkamu smaku. Tas labi šķīst ūdenī un tam piemīt antiseptiskas, kā arī miecējošas īpašības. Formaldehīda ūdens šķīdumu (parasti 40%) sauc par *formalinu*; to plaši izmanto dezinfekcijai, anatomisko preparātu konservēšanai, sēklu kodināšanai pirms sējas u. tml. Lielus formaldehīda daudzumus izlieto fenolformaldehīdsveķu iegūšanai (sk. 478. lpp.). Formaldehīdu iegūst no metilspirta, to katalītiski oksidējot ar gaisa skābekli vai to dehidrogēnojot (atšķeļot ūdeņradi):



Šīs reakcijas notiek, laižot metilspirta tvaikus (pirmajā gadījumā — maisījumā ar gaisu) pār sakarsētiem katalizatoriem.

Etiķskābes aldehīds jeb *acetaldehīds* $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{O}$ ir bezkrāsains šķidrums (virš. temp. 21°C) ar raksturīgu iepuvušu ābolu smaržu; labi šķīst ūdenī. Rūpniecībā to iegūst, katalizatora — dzīvsudraba (II) sāļu klātienē pievienojot ūdeni acetilēnam:



acetilēns

etiķskābes aldehīds

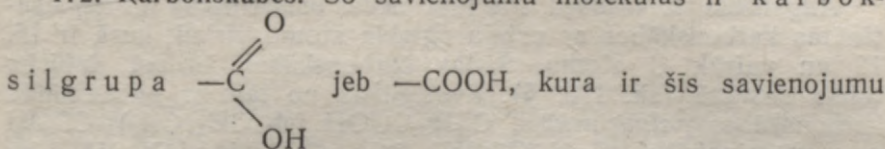
Šo reakciju, kurai ir liela praktiska nozīme, atklāja M. Kučerovs (1850—1911). Etiķskābes aldehīdu pēc tam var oksidēt par etiķskābi; to izmanto arī daudzām citām sintezēm.

Acetons jeb *dimetilketons* $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ ir bezkrāsains šķidrums ar raksturīgu smaržu (virš. temp. $56,2^\circ\text{C}$); tas sajaucas ar

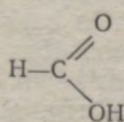
ūdeni jebkurās attiecībās. Acetons ir labs daudzu organisko vielu šķīdinātājs. To plaši izmanto laku un krāsu rūpniecībā, dažu mākslīgo šķiedru, neplīstošā organiskā stikla, kinofilmu un bezdūmu pulvera ražošanā, kā arī acetilēna šķīdināšanai (balonos).

Acetonu lieto arī par sākvielu daudzu organisko savienojumu sintēzei.

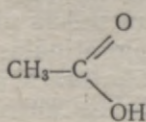
172. Karbonskābes. Šo savienojumu molekulās ir karboksilgrupa



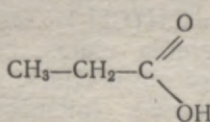
klases funkcionālā grupa. Vienkāršākās karbonskābes ir šādas:



skudrskābe



etiķskābe

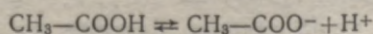


propionskābe

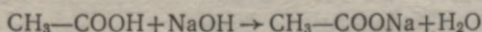
Pēc šīm formulām redzams, ka karboksilgrupa sastāv no kar-

bonilgrupas $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \end{array}$ un hidroksilgrupas $-\text{OH}$. Karbonskābju

hidroksilgrupa stipri atšķiras no spirtu hidroksilgrupas, jo to ietekme karbonilgrupa. Ūdens šķīdumos karbonskābju hidroksilgrupas ūdeņradis atšķēlas katjona veidā, tātad karbonskābes elektrolītiski disociē, piemēram:



Ar bāzēm šīs skābes veido sāļus:



nātrija acetāts

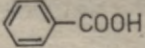
Karbonskābes ir vājas skābes, tādēļ to sāļi apgriezeniski hidrolizējas. Atkarībā no karboksilgrupu skaita molekulā karbonskābes iedala vienvērtīgās karbonskābēs, divvērtīgās karbonskābēs utt.

Karbonskābes, tāpat kā neorganiskās skābes, ar spirtiem veido esterus (sk. 173. §), kuri bieži sastopami dabiskajos produktos.

Etiķskābe CH_3-COOH (bezūdens) ir šķidrums ar kairinošu smaržu (virš. temp. $118,5^\circ\text{C}$); $+16,6^\circ\text{C}$ temperatūrā tā sastingst kristāliskā masā, kas līdzīga ledum (100% etiķskābe jeb ledus etiķskābe). Etiķskābe sajaucas ar ūdeni jebkurās attiecībās. To plaši izmanto par konservējošu līdzekli, kā arī par piedevu uzturā. Pārdošanā etiķskābe ir *etiķa esences* (80% CH_3COOH ūdens šķīdums) un *etiķa* (9% CH_3COOH ūdens šķīdums) veidā. Sen pazīstams *dabiskais* jeb *vīna etiķis* — produkts, kurš satur etiķskābi

un kurš rodas, saskābstot vīnogu vīnam (mikrobioloģiski oksidējoties vīnā esošajam etilspirtam). Etiķskābi izmanto arī daudzām sintēzēm un par šķīdinātāju. Tagad gan pārtikā izmantojamo etiķskābi, gan tehnisko etiķskābi galvenokārt iegūst sintētiski no acetilēna, pievienojot tam ūdeni (Kučerova reakcija) un oksidējot raušos etiķskābes aldehīdu.

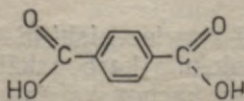
Augstākās taukskābes. Pie tām pieder piesātinātās un nepiesātinātās karbonskābes ar vaļēju oglekļa atomu virkni, kurā ir 16, 18 un vairāk C atomu. Šādas karbonskābes ietilpst dabisko tauku sastāvā (sk. 173. §). Svarīgākās no tām ir piesātinātās karbonskābes *palmitīnskābe* $C_{15}H_{31}COOH$ jeb $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ un *stearīnskābe* $C_{17}H_{35}COOH$ jeb $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, kā arī nepiesātinātā karbonskābe *oleīnskābe* $C_{17}H_{33}COOH$ jeb $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$. Augstākās piesātinātās karbonskābes ir vaskveida vielas, bet nepiesātinātās karbonskābes — šķidrums (līdzīgi augu eļļai). Augstāko taukskābju nātrija un kālija sāļi ir ziepes (piemēram, $C_{17}H_{35}COONa$ — nātrija steārs, $C_{15}H_{31}COOK$ — kālija palmitāts utt.). Nātrija ziepes ir cietas, bet kālija ziepes — šķidrās.

Benzoskābe C_6H_5-COOH jeb 

ir aromātiskās rindas vienkāršākā vienvērtīgā skābe. Benzoskābe ir bezkrāsas kristāli (plāksnītes) (kuš. temp. $121,5^\circ C$). Antiseptiska viela. To izmanto pārtikas produktu konservēšanai, kā arī daudzu organisko savienojumu sintēzēs.

Skābeņskābe $HOOC-COOH$ ir vienkāršākā divvērtīgā karbonskābe. Tā ir kristāliska viela (kušanas temperatūra bezūdens skābeņskābei ir $189^\circ C$, dihidrātam $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ — $101,5^\circ C$); šķīst ūdenī; indīga. Kālija hidrogēnsāļš veidā atrodas daudzos augos. Skābeņskābi izmanto audumu krāsošanā.

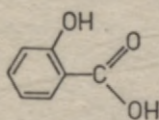
Tereftālskābe $HOOC-C_6H_4-COOH$ ir aromātiskās rindas divvērtīgā karbonskābe. Tās struktūrformula ir šāda:



No tereftālskābes un etilēnglikola (sk. 169. §) iegūst sintētisko šķiedru — lavsānu (sk. 177. §).

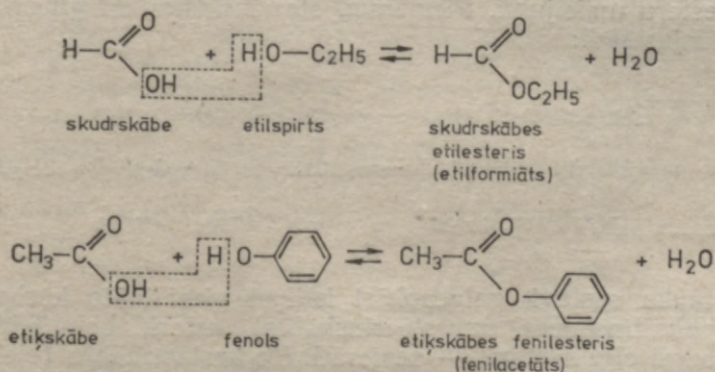
Pienskābe $CH_3-CH-COOH$ ir savienojums ar divām funkcionālajām grupām, kuram piemīt gan skābes, gan spirta īpašības (oksiskābe). Tā rodas cukurvielu pienskābajā rūgšanā, kuru izraisa īpašas baktērijas. Pienskābe atrodas skābā pienā, skābētu kāpostu sulā, skābbarībā.

Salicilskābe HO—C₆H₄—COOH ir pienskābes analogs aromātiskajā rindā. Tai ir šāda uzbūve:



Salicilskābe pieder pie savienojumiem ar dažādām funkcionālajām grupām — uzrāda gan skābes, gan fenola īpašības (fenol-karbonskābe). Antiseptiska viela. Salicilskābi, bet it īpaši tās sāļus un esterus izmanto par ārstniecības vielām, kā arī organiskajā sintēzē.

173. Karbonskābju esteri. Tauki. Karbonskābju un spirtu vai fenolu savstarpējās iedarbības produkti ir esteri, piemēram:

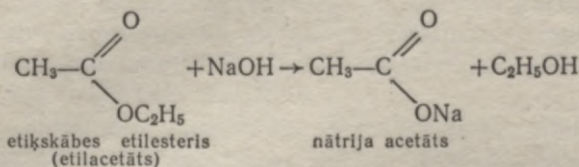


Esteru veidošanos no skābes un spirta (vai fenola) sauc par esterificēšanas reakciju. Šo reakciju katalizē ūdeņraža joni, un tādēļ tā paātrinās neorganisko skābju klātienē.

Esteri nešķīst (vai ļoti vāji šķīst) ūdenī, bet šķīst organiskajos šķīdinātājos. To šķīdumi nevada elektrisko strāvu.

Atšķirībā no ēteriem esteri ūdenī hidrolizējas, t. i., no jauna pārvēršas skābē un spirtā, pie tam šī reakcija var norisēt ātrāk vai lēnāk. Tādēļ, kā parādīts iepriekšējās reakciju shēmās, esterificēšanas process ir apgriezenisks un notiek, līdz iestājas dinamisks līdzsvara stāvoklis. Ūdeņraža joni, kā jebkurš katalizators (sk. 60. §), paātrina ne tikai esterificēšanas reakciju, bet arī pretreakciju — hidrolīzes reakciju. Tādējādi neorganisko skābju klātienē esterificēšanas procesā ātrāk iestājas līdzsvars.

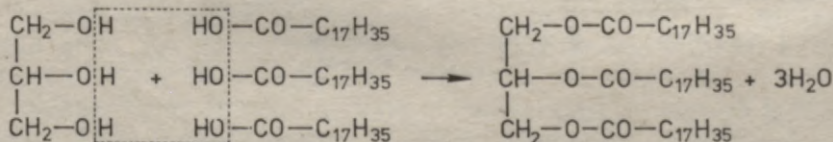
Esteru hidrolīzi pastiprina hidroksīdjonī. Karsējot esterus kopā ar sārmu, tie sašķeļas par spirtu un skābes sāli:



Esteru hidrolīzi ar sārmu sauc par pārziepšanu.

Daudziem karbonskābju un piesātināto spirtu esteriem ir patīkama smarža. Tie piešķir aromātu un smaržu ziediem, ogām un augļiem. Dažus esterus iegūst mākslīgi un sauc par «augļu esencēm». Tās plaši izmanto konditorejas izstrādājumu, atspirdzinošu dzērienu un parfimērijas izstrādājumu rūpniecībā. Etiķskābes izomilesteri $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ (bumbieru esence) lieto par celuloīda un citu plastmasu šķīdinātāju.

Tauki. Dabiskie dzīvnieku tauki un augu tauki (tos parasti sauc par eļļām) ir augstāko taukskābju un trīsvērtīgā spirta glicerīna esteru maisījumi. Piemēram, stearīnskābes un glicerīna esteris veidojas šādi:



Cieto tauku sastāvā galvenokārt ietilpst piesātināto karbonskābju (palmitīnskābes un stearīnskābes) esteri, bet šķīdrotauku — augu eļļu sastāvā — nepiesātināto karbonskābju (oleīnskābes) esteri. Ja iedarbojas uz šķidrājiem taukiem ar ūdeņradi (katalizatora — niķeļa klātienē), tie pārvēršas cietajos taukos, pievienojot ūdeņradi tiem nepiesātinātās skābes esterificēto molekulu oglekļa atomiem, kas saistīti ar divkārtšo saiti. Šādu procesu sauc par tauku hidrogenēšanu un to izmanto, piemēram, margarīna iegūšanai no augu eļļām.

Tāpat kā visi esteri, arī tauki hidrolizējas (pārziepjas). Tauku hidrolīzi, kas pati par sevi notiek lēni, katalizē stipras skābes un fermenti, kuri veidojas dzīvajos organismos. Arī sārmī veicina tauku hidrolīzi.

Taukiem hidrolizējoties neitrālā vai skābā vidē, rodas glicerīns un iepriekš minētās augstākās karbonskābes, turpretī sārmainā vidē rodas nevis brīvas skābes, bet to sāļi — ziepes (sk. 172. §).

Dažu eļļu, piemēram, *lineļļu* sastāvā ietilpst glicerīna un tādu augstāko nepiesātināto karbonskābju esteri, kuru molekulās ir divas vai trīs divkārtšās saites (polinepiesātinātās taukskābes).

Šādas eļļas gaisā oksidējas, un, ja tās uzklāj uz kādas virsmas, tās veido cietas un izturīgas plēvītes. Tādas eļļas sauc par žūstošajām eļļām. Lai žūšanas procesu paātrinātu, eļļas iepriekš vāra kopā ar sīkatīvu — metāla oksīdu (kobalta, mangāna vai svina oksīdu), kas katalizē plēves veidošanās procesu. Tādā veidā iegūst *pernicu*, kuru izmanto eļļas krāsu izgatavošanai.

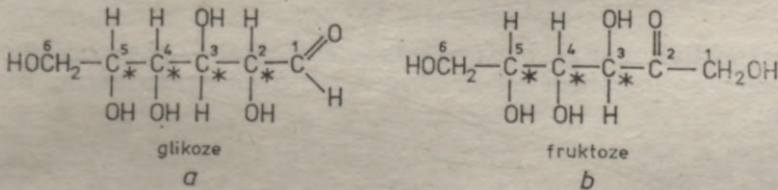
Taukus izlieto daudzām tehniskām vajadzībām. Taču īpaši liela nozīme tiem ir cilvēka un dzīvnieku uzturā, tāpat kā ogļhidrātiem (sk. 174. §) un olbaltumvielām (sk. 176. §). Uzturā lietojamo tauku aizstāšana rūpniecībā ar tādām vielām, kuras nav izmantojamas uzturā, ir viens no svarīgākajiem tautas saimniecības uzdevumiem.

174. Ogļhidrāti. Pie ogļhidrātiem pieder cukuri un tās vielas, kuru hidrolīzē rodas cukuri. Ogļhidrāti ir augu un dzīvnieku izcelsmes produkti. Ogļhidrāti ir svarīga uzturviela; daudzus no tiem izmanto par tehnisku izejvielu. Ogļhidrātus iedala monosaharīdos, disaharīdos un polisaharīdos.

Monosaharīdi ir vienkāršākie ogļhidrāti. Tie nehidrolizējas — ūdens tos nesadalā vēl vienkāršākos ogļūdeņražos.

Glikoze jeb *vinogu cukurs* $C_6H_{12}O_6$ ir nozīmīgākais monosaharīds. Tā ir kristāliska, balta viela ar saldu garšu, viegli šķīst ūdenī. Glikoze atrodas vīnogu sulā, daudzos augļos, kā arī cilvēka un dzīvnieku asinīs. Muskuļu darbam nepieciešamā enerģija galvenokārt tiek iegūta, oksidējoties glikozei.

Glikoze ir sešvērtīgs aldehīdspirts; tās uzbūvi var attēlot ar formulu *a*

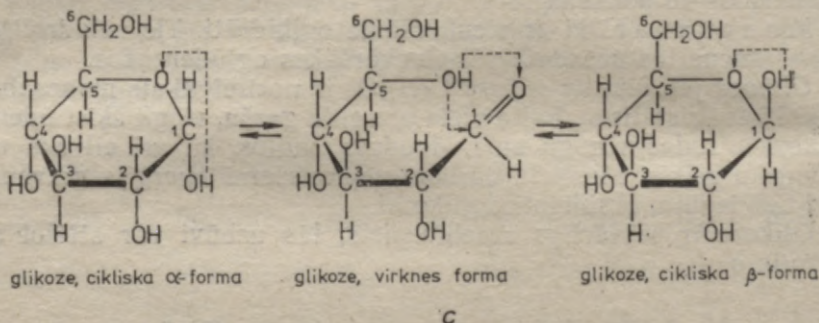


Glikoze rodas polisaharīdu — cietes un celulozes hidrolīzē (fermentu vai neorganisko skābju iedarbībā). To lieto par spēcinošu līdzekli vai par ārstniecības vielu, kā arī audumu apdarē un par reducētāju spoguļu ražošanā.

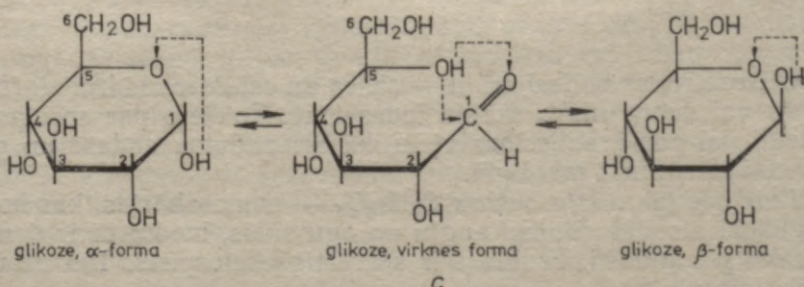
Fruktoze jeb *augļu cukurs* $C_6H_{12}O_6$ — monosaharīds, kas kopā ar glikozi atrodas daudzu augļu un ogu sulās, medū; tā ir daudz saldāka par glikozi. Fruktoze ir sešvērtīgs ketospirts. Tās uzbūvi attēlo formula *b*.

Glikozes formulā *a* un fruktozes formulā *b* parādīts šiem monosaharīdiem raksturīgais H atomu un OH grupu relatīvais telpiskais izvietojums pie oglekļa virknē ietilpstošajiem asimetriskajiem (sk. 437. lpp.) oglekļa atomiem (tie apzīmēti ar zvaigznītēm).

Monosaharīdi kā aldehīdspirti un ketospirti ir savienojumi ar dažādām funkcionālajām grupām. Turklāt tajos iespējama iekšmolekulāra spirta hidroksilgrupu iedarbība ar aldehīda vai ketona karbonilgrupu. Tādēļ monosaharīdi eksistē un piedalās reakcijās ne tikai vaļējas virknes formā, bet arī cikliskā formā. Monosaharīda, piemēram, glikozes (a) oglekļa atomu virkne var ieņemt «spīles» konformāciju (sk. 432. lpp.), kā tas redzams formulā c; pie tam karbonilgrupas oglekļa atoms novietojas tuvu spirta grupai, kas saistīta ar piekto C atomu. OH grupas H atoms pārvietojas (kā parādīts ar bultiņu) pie karbonilgrupas skābekļa, bet skābekļa atoms, kas atrodas pie piektā C atoma, savienojas ar pirmo C atomu (arī tas parādīts ar bultiņu). Tā rezultātā saslēdzas sešlocekļu cikls, kurā ietilpst arī skābekļa atoms. Tā veidojas divas glikozes cikliskās formas — α -forma un β -forma, kuras atšķiras pēc H atoma un OH grupas telpiskā izvietojuma pie pirmā C atoma (ciklā tas ir asimetriskais oglekļa atoms). To var attēlot ar šādām perspektīvformulām*:



Perspektīvformulas bieži raksta vienkāršoti — bez cikla oglekļa atomu simboliem un ar tiem saistīto ūdeņraža atomu simboliem:



* Perspektīvformulās atomi, kas veido ciklu, ir novietoti it kā horizontālā plaknē, kas perpendikulāra lapas plaknei; ar treknām līnijām apzīmētas saites starp tiem cikla oglekļa atomiem, kas atrodas tuvāk skatītājam.

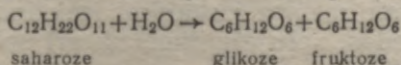
Ciklisko formu formulās parādīts (ar bultiņu), ka iespējama OH grupas H atoma apgriezeniska pāreja no pirmā C atoma pie cikla skābekļa atoma. Notiek cikla sašķelšanās, un izveidojas vaļējas virknes forma.

Dabiskā kristāliskā glikoze (vīnogu cukurs) pastāv cikliskajā α -formā (monohidrāta kuš. temp. 83°C , bezūdens glikozes kuš. temp. 146°C). Šķīstot ūdenī, tā pārvēršas vaļējas virknes formā (kā parādīts iepriekš dotajā shēmā), bet no tās savukārt pāriet β -formā, pie tam iestājas dinamisks līdzsvars starp visām formām*. Arī β -formu var izdalīt kristāliskā veidā (kuš. temp. $148 \dots 150^{\circ}\text{C}$); ūdens šķīdumā tā arī veido līdzsvara sistēmu, kura satur visas formas. Taču vaļējas virknes forma eksistē tikai šķīdumos, pie tam ļoti nelielā daudzumā (procenta daļas), un brīvā veidā nav izdalīta.

Savienojumu izomērās formas, kas spēj pārvērsties cita citā, sauc par tautomērajām formām jeb tautomēriem, bet to eksistēšanu — par tautomēriju. Tā ir visai raksturīga organiskajiem savienojumiem.

Disaharīdi ir ogļhidrāti, kuri hidrolizējas par monosaharīdiem (no vienas disaharīda molekulas rodas divas monosaharīdu molekulas), ja tos silda kopā ar ūdeni neorganisko skābju klātienē vai iedarbojas uz tiem ar fermentiem.

Biešu cukurs vai niedru cukurs (saharoze) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ir nozīmīgākais disaharīds. To iegūst no cukurbietēm (tajās ir līdz 28% saharozes, rēķinot uz sausas vielas masu) vai no cukurniedrēm. Saharoze atrodas arī bērzu un kļavu sulā, kā arī dažu augļu sulā. Saharoze ir ļoti svarīgs pārtikas produkts. Hidrolizējoties tā sašķeļas par glikozes molekulu un fruktozes molekulu (iegūto šo monosaharīdu maisījumu sauc par *invertcukuru*):



Polisaharīdi. Šie ogļhidrāti daudzējādā ziņā atšķiras no monosaharīdiem un disaharīdiem — tiem nav saldās garšas, vairums no tiem nešķīst ūdenī. Tie ir sarežģīti lielmolekulāri savienojumi, kuri skābju vai fermentu katalītiskā iedarbībā hidrolizējas, veidojot vienkāršākus polisaharīdus, pēc tam disaharīdus un galarezultātā — monosaharīdus. Polisaharīdu svarīgākie pārstāvji ir ciete un celuloze. To molekulas veidotas no $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-$ posmiem, kuri ir glikozes molekulu sešlocekļu ciklisko formu atlikumi. Tie radušies, no glikozes molekulas atšķēloties ūdens molekulai. Tādēļ gan cietes, gan celulozes sastāvu izsaka kopīga formula $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$. Šo polisaharīdu īpašību atšķirību nosaka tos veido-

* Monosaharīdu līdzsvara sistēmā izveidojas arī to cikliskās formas ar pieclocekļu ciklu; kas satur skābekļa atomu, tomēr tās ir nestabilas un brīvā (kristāliskā) veidā nav izdalītas. Taču ir pazīstami daudzi dabiskie un sintētiskie savienojumi, kuri ir monosaharīdu pieclocekļu ciklisko formu atvasinājumi (sīkāk par šo jautājumu sk. organiskās ķīmijas mācību grāmatās).

jošo monosaharīdu molekulu telpiskā izomērija: ciete veidota no glikozes α -formas posmiem, bet celuloze — no β -formas posmiem.*

Ciete ($C_6H_{10}O_5$)_x ir balta pulverveida viela. Mikroskopā labi redzama tās graudainā struktūra. Ciete nešķīst aukstā ūdenī; karstā ūdenī uzbriest, veidojot koloīdu šķīdumu (*cietes klisteri*). Ar joda šķīdumu ciete veido zilu krāsojumu (cietes pierādīšanas reakcija). Cietes molekulas pēc lieluma ir dažādas — x tajās var būt no dažiem simtiem līdz vairākiem tūkstošiem.

Ciete veidojas augu lapās fotosintēzes rezultātā, tā uzkrājas arī bumbuļos, saknēs un graudos. Cilvēka un dzīvnieku gremošanas traktā ciete hidrolizējas un pārvēršas glikozē, kuru asimilē organisms.

Tehnikā cieti pārvērš glikozē (pārcukurošanas process), vārot to kopā ar atšķaidītu sērskābi vairākas stundas (sērskābes katalītisko ietekmi cietes pārcukurošanā 1811. gadā atklāja krievu zinātnieks K. Kirhhofs). Lai no iegūtā šķīduma atdalītu sērskābi, tam pievieno krītu, kas ar sērskābi veido nešķīstošas kalcija sulfāta nogulsnes. Tās nofiltrē un šķīdumu ietvaicē. Šādā veidā iegūst biezu, saldu masu — *cietes sīrupu*, kurš satur ne tikai glikozi, bet arī ievērojamu daudzumu citu cietes hidrolīzes produktu. Cietes sīrupu izlieto konditorejas izstrādājumu ražošanā, kā arī tehnikā.

Ja jāiegūst tīra glikoze, tad cieti vāra ilgāk un tādējādi panāk tās pilnīgāku pārvēršanos glikozē. Pēc neitralizēšanas un filtrēšanas iegūto šķīdumu sabiezina, kamēr sāk izdalīties glikozes kristāli.

Karsējot sausu cieti 200...250°C temperatūrā, tā daļēji sadalās un rodas par cieti vienkāršāku polisaharīdu — *dekstrīnu* maisījums. Dekstrīnus izmanto audumu apdarē un līmes izgatavošanai. Ar cietes pārvēršanos dekstrīnos var izskaidrot iecietinātai veļai raksturīgo spīdumu, kas rodas, veļu gludinot, kā arī spīdīgas garoziņas izveidošanos, cepot maizi.

Celuloze ($C_6H_{10}O_5$)_x — šķiedraina viela — ir augu šūnapvalku galvenā sastāvdaļa. Celulozes molekulās x parasti ir aptuveni 3000, bet var būt arī 6000...12000. Vistīrākā dabiskā celuloze ir kokvilnas šķiedra — tā satur 85...90% celulozes. Skuju koku koksne satur aptuveni 50% celulozes (koksnes sastāvā kopā ar celulozi ietilpst arī *lignīns* — dabiskais polimērs, kas sastāv no dažiem skābekli saturošiem benzola rindas aromātiskajiem savienojumiem, un *hemicelulozes* — celulozei līdzīgi polisaharīdi).

Celulozei ir ārkārtīgi liela nozīme mūsu dzīvē. Milzīgus daudzumus kokvilnas šķiedras pārstrādā kokvilnas audumos. No celulozes iegūst papīru un kartonu. Celulozi ķīmiski pārstrādā, iegūst daudz dažādu produktu — mākslīgās šķiedras, plastmasas, lakas, bezdūmu pulveri, etilspirtu (sk. 457. lpp.) u. c.

* Sīkāk ar polisaharīdu uzbūvi var iepazīties organiskās ķīmijas mācību grāmatā.

Rūpniecībā celulozi no koksnes parasti izdala, apstrādājot sasmalcinātu koksni paaugstinātā temperatūrā un zem spiediena ar kalcija hidrogēnsulfīta $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ šķīdumu. Koksne noārdās, tajā ietilpstošais lignīns pāriet šķīdumā, bet celuloze paliek cietā veidā. Pēc tam celulozi atdala no šķīduma, mazgā ar ūdeni, žāvē un nosūta tālākai pārstrādei. Ar šādu metodi iegūto celulozi sauc par *sulfitcelulozi*.

Celuloze nešķīst ūdenī, dietilēterī un etilspirtā; tā nesašķeļas atšķaidītās skābēs, noturīga pret sārmu un vāju oksidētāju iedarbību.

Ja celulozi apstrādā ar aukstu koncentrētu sērskābi, celuloze izšķīst tajā, veidojot viskozu šķīdumu. Ja šo hidrolizātu ielej lielākā ūdens daudzumā, izdalās celulozes daļējās hidrolīzes produkts *amiloīds* — balta pulverveida viela. Amiloīdam, tāpat kā cietei, ir pozitīva reakcija ar jodu — rodas zils krāsojums (celulozei šī reakcija ir negatīva). Ja līmi nesaturošu papīra loksni uz īsu brīdi iemērc koncentrētā sērskābē un pēc tam tūlīt izskalo, izveidojies amiloīds aizķepina papīra poras, padarot to blīvāku un izturīgāku. Šādi izgatavo *pergamentpapīru*.

Ja uz celulozi karsējot ilgstoši iedarbojas ar koncentrētiem neorganisko skābju šķīdumiem, notiek tās hidrolīze, kuras galaprodukts ir glikoze.

Celulozes molekulās ir spirta hidroksilgrupas — katrā glikozes atlikumā ir trīs tādas grupas, un celulozes formulu var uzrakstīt šādi: $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x$. Tādēļ no tās var iegūt ēterus un esterus.

Celulozes un slāpekļskābes esteriem — celulozes nitrātiem (nitrocelulozei) var būt šāds sastāvs: $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{ONO}_2)]_x$, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2]_x$ un $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_x$. Šos nitrātus izmanto bezdūmu pulvera (piroksilīna), celuloīda, nitrolaku ražošanai u. c. No celulozes etiķskābes esteriem (celulozes acetātiem jeb acetilcelulozes), piemēram, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_x$ izgatavo nedegošas kinofilmas un fotofilmas, dažādas caurspīdīgas plastmasas un lakas.

Liela rūpnieciska nozīme ir celulozes ķīmiskajai pārstrādei mākslīgajās šķiedrās (sk. 479. lpp.).

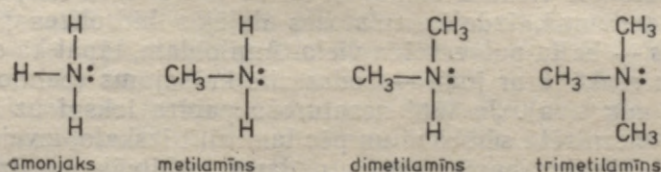
No celulozes ražo triju veidu mākslīgās šķiedras — viskozes zīdu, acetāt-zīdu un vara-amonjaka zīdu.

Lai iegūtu viskozes zīdu, celulozi apstrādā ar nātrija sārmu un pēc tam ar sēroglekli. Iegūto oranžo masu, kuru sauc par *ksantogenātu*, izšķīdina vājā nātrija sārma šķīdumā un iegūst viskozi. To izspiež caur filjeru (uzgalis ar ļoti maziem caurumiņiem) izgulsnēšanas vannā, kurā ieliets sērskābes ūdens šķīdums. Sērskābe neitralizē sārmu, un viskoze sadalās, atšķeļot sēroglekli un veidojot pēc sastāva nedaudz pārveidotas celulozes spožus pavedienus. Šie pavedieni ir *viskozes šķiedra*.

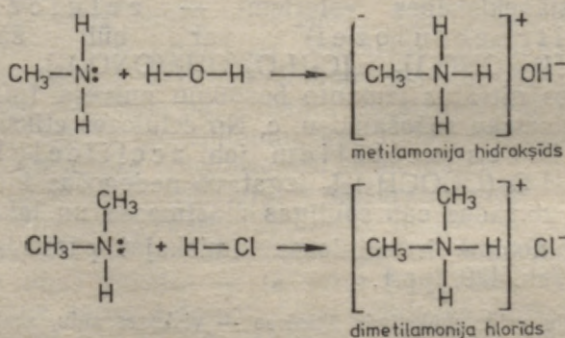
Acetāt-zīdu iegūst, celulozes acetātu šķīdinot acetonā un šķīdumu izspiežot caur filjeru telpā ar sasildītu gaisu. Acetons iztvaiko, un šķīduma strūkļiņas pārvēršas ļoti smalkos pavedienos — *acetātšķiedra*.

Mazāk izplatīta ir vara-amonjaka zīda ražošana. Lai iegūtu šo mākslīgo zīdu, izmanto celulozes raksturīgu īpašību — tās spēju šķīst vara(II) oksīda amonjakālā šķīdumā — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ šķīdumā (Šveicera reagents). No šī šķīduma skābes iedarbībā atkal izdala celulozi. Vara-amonjaka zīda pavedienus iegūst, izspiežot celulozes šķīdumu caur filjeru izgulsnēšanas vannā, kurā ir skābes šķīdums.

175. Amīni. Šie organiskie savienojumi ir amonjaka atvasinājumi. Var uzskatīt, ka tie veidojušies, amonjaka molekulā vienu, divus vai visus trīs ūdeņraža atomus aizvietojojot ar ogļūdeņražu radikāļiem:

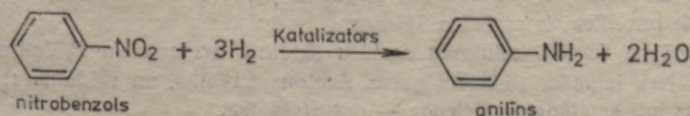


Amīni ir organiskās bāzes. Tā kā to molekulās pie slāpekļa atoma ir brīvs (nedalīts) elektronu pāris, amīnu molekulas, tāpat kā amonjaka molekulas (sk. 125. lpp.), var pievienot protonus, atņemot tos, piemēram, ūdens vai skābju molekulām. Ar ūdeni amīni veido kompleksos hidroksīdus, bet ar skābēm — alkilamonijsālūšus:



Alifātiskie amīni, kas satur vienkāršus ogļūdeņražu radikāļus, atrodas olbaltumvielu sadalīšanās produktos.

Liela rūpnieciska nozīme ir aromātiskajiem amīniem, kuri satur aromātisko ogļūdeņražu radikāļus. Svarīgākais no tiem ir *anilīns* $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$. To iegūst, reducējot nitrobenzolu katalizatora klātienē:



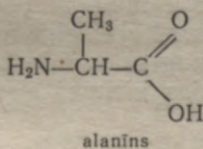
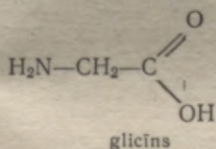
So reakciju 1842. gadā atklāja N. Ziņins un to sauc par *Ziņina reakciju*. Tai ir ļoti svarīga nozīme. Anilīnu un citus aromātiskos amīnus, kurus līdzīgā veidā iegūst no dažādiem nitrosavienojumiem, izmanto daudzu sintētisko krāsvielu, ārstniecības vielu, fotoreaktīvu, plastmasu, sprāgstvielu un citu vērtīgu materiālu ražošanai.

Nikolajs Ziņins — ievērojams krievu ķīmiķis, Kazaņas ķīmiķu organiku skolas dibinātājs — dzimis 1812. gadā. N. Ziņina zinātniskā un pedagoģiskā darbība saistīta vispirms ar Kazaņas universitāti, kurā strādādams, viņš 1842. gadā atklāja anilīna iegūšanas reakciju. Universitātes ķīmijas laboratorijā līdz šim laikam tiek saudzīgi glabāts N. Ziņina iegūtais anilīns. 1847. gadā N. Ziņins pārcēlās uz Pēterburgu un sāka vadīt katedru Medicīnas ķirurģiskajā akadēmijā, bet 1865. gadā tika ievēlēts par akadēmiķi.

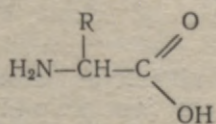
N. Ziņins realizējis arī vairākas citas organiskās sintēzes, kurām ir liela praktiska nozīme.

N. Ziņins bija 1868. gadā dibinātās Krievu ķīmiķu biedrības (tagad D. Mendelejeva Vissavienības ķīmiķu biedrība) pirmais prezidents.

176. Aminoskābes un olbaltumvielas. Liela bioloģiska nozīme ir aminoskābēm — savienojumiem ar dažādām funkcionālajām grupām, kuros ir gan aminogrupa —NH₂, gan karboksilgrupa —COOH. Vienkāršākās aminoskābes ir *aminoetiķskābe* jeb *glicīns* un *aminopropionskābe* jeb *alanīns*:



Šāda veida dabisko aminoskābju uzbūvi var attēlot ar vispārīgo formulu



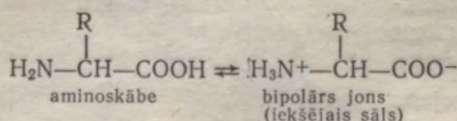
(R — ogļūdeņraža radikālis, kurš var saturēt arī dažādas funkcionālās grupas).



Nikolajs Ziņins
(1812—1880)

Aminoskābes ir amfotēri savienojumi — tās veido sāļus gan ar bāzēm (reagējot karboksilgrupai), gan ar skābēm (reagējot aminogrupai).

Udeņraža jons, kas disociācijas procesā atšķēļas no aminoskābes karboksilgrupas, var pāriet pie aminogrupas, veidojot amonija grupējumu. Tādējādi aminoskābes pastāv un piedalās reakcijās arī bipolāru jonu (iekšējo sāļu) veidā:



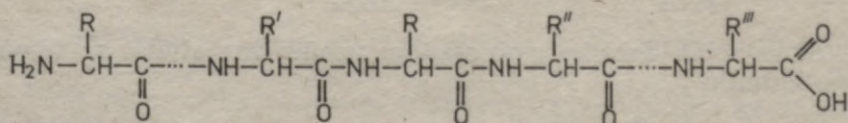
Tādēļ to aminoskābju šķīdumiem, kuru molekulas satur vienu karboksilgrupu un vienu aminogrupu, ir neitrāla reakcija.

No aminoskābju molekulām veidojas olbaltumvielu molekulas. Olbaltumvielām pilnīgi hidrolizējoties neorganisko skābju, sārmu vai fermentu iedarbībā, tās noārdās un rodas aminoskābju maisījums.

Olbaltumvielas ir dabiskie lielmolekulārie slāpekli saturošie organiskie savienojumi. Tām ir galvenā nozīme visos dzīvības procesos; tās ir dzīvības nesējas. Olbaltumvielas atrodas visos organisma audos, asinīs un kaulos. Fermenti (enzīmi) un daudzi hormoni ir komplicētas olbaltumvielas. Āda, mati, vilna, spalvas, ragi, nagi, kauli un dabiskā zīda pavedieni veidoti no olbaltumvielām. Olbaltumvielas, tāpat kā ogļhidrāti un tauki, ir svarīgākā nepieciešamā uztura sastāvdaļa.

Olbaltumvielu sastāvā ietilpst ogleklis, ūdeņradis, skābeklis, slāpeklis un bieži vien sērs, fosfors un dzelzs. Olbaltumvielu molekulmasas ir ļoti lielas — no 1500 līdz vairākiem miljoniem.

Olbaltumvielu uzbūves un sintēzes problēma ir viena no svarīgākajām mūsdienu zinātnes problēmām. Šai jomā pēdējos gadu desmitos sasniegti lieli panākumi. Konstatēts, ka desmiti, simti un tūkstoši aminoskābju molekulu, kas veido gigantiskās olbaltumvielu molekulas, savienojas cita ar citu, izdaloties ūdens molekulām (tās veido aminogrupas ūdeņradis un karboksilgrupas OH grupa). Tādas molekulas virknes struktūru var attēlot šādi:



Olbaltumvielu molekulās daudzas reizes atkārtojas atomu grupa —CO—NH—; to sauc par amīdgrupu jeb peptīdgrupu (olbaltumvielu ķīmijā). Atbilstoši tam olbaltumvielas pieder pie dabiskajiem lielmolekulārajiem poliamīdiem jeb polipeptīdiem.

Visas daudzveidīgās olbaltumvielas veidotas no 20 dažādām aminoskābēm, pie tam katrai olbaltumvielai ir stingri noteikta specifiska secība, kādā olbaltumvielas sastāvā ietilpstošo aminoskābju atlikumi savienojas cits ar citu. Ir atklātas šīs secības noteikšanas metodes un jau noskaidrota dažu olbaltumvielu precīza uzbūve. Šajā jomā visievērojamākais sasniegums ir vienkāršāko olbaltumvielu sintēze no aminoskābēm — kā jau minēts, mūsu gadsimta piecdesmitajos sešdesmitajos gados sintētiski iegūts hormons insulīns un ferments ribonukleāze. Tādējādi tika pierādīta arī sarežģītāku olbaltumvielu sintēzes principiāla iespēja.

177. Dabiskie un sintētiskie lielmolekulārie savienojumi (polimēri). Par lielmolekulārajiem savienojumiem jeb polimēriem sauc saliktas vielas ar lielām molekulmasām (simti, tūkstoši, miljoni), kuru molekulas sastāv no daudziem vienādas uzbūves grupējumiem — elementārposmiem. Elementārposmi rodas, savstarpēji reaģējot un savienojoties vienādām vai dažādām vienkāršām molekulām — monomēriem.

Lielmolekulāros savienojumus iegūst polimerizācijas un polikondensācijas reakcijās. Polimerizācijas reakcijā mazmolekulāra savienojuma (monomēra) molekulas savienojas savā starpā ar kovalentajām saitēm, veidojot jaunu vielu (polimēru), kura molekulmasa ir n reīžu lielāka nekā monomēra molekulmasa (n — vesels skaitlis). Polimerizācijas reakcijas galvenokārt raksturīgas savienojumiem, kuru molekulās ir vairākkāršās saites (divkāršās vai trīskāršās saites). Polikondensācijas reakcijā polimērs veidojas no mazmolekulāriem savienojumiem, kuri satur divas vai vairākas funkcionālās grupas. Šajās reakcijās, reaģējot funkcionālajām grupām, izdalās ūdens, amonjaks, halogēnūdeņradis vai citas vielas, un polimēra elementārposma sastāvs atšķiras no sākotnējā monomēra sastāva.

Dabiskie lielmolekulārie savienojumi ir, piemēram, ciete un celuloze, kuros elementārposms ir monosaharīda (glikozes) atlikums, kā arī olbaltumvielas, kuru elementārposmi ir aminoskābju atlikumi, un dabiskie kaučuki (sk. turpmāk).

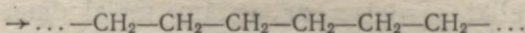
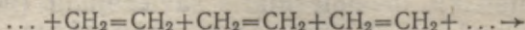
Arvien lielāka kļūst sintētisko lielmolekulāro savienojumu jeb sintētisko polimēru nozīme. Tie ir daudzveidīgi materiāli, kurus parasti iegūst no viegli pieejamas un lētas izejvielas. No tiem iegūst plastmasas — saliktas kompozīcijas, kuru sastāvā ietilpst dažādas pildvielas — piedevas, kas polimēriem piešķir nepieciešamās tehniskās īpašības, kā arī sintētiskās šķiedras (sk. 479. lpp.).

Polimēri un plastmasas ir vērtīgi daudzu dabisko materiālu (metālu, koksnes, ādas, limes u. c.) aizvietotāji. Sintētiskās šķiedras veiksmīgi aizvieto dabiskās šķiedras — zīdu, vilnu, kokvilnu. Turklāt daudzi sintētiskie polimēri īpašību ziņā bieži pat pārspēj dabiskos materiālus. Iespējams iegūt plastmasas, šķiedras un citus savienojumus, kuriem piemīt vēlamās tehniskās īpašības. Līdz ar to rodas iespēja atrisināt daudzus uzdevumus, kuri izvirzīti

mūsdienu tehnikai, bet kurus nevar atrisināt, izmantojot tikai dabiskos materiālus. Mūsu zemes tautas saimniecības attīstības plānos paredzēta sintētisko polimēru un no tiem iegūtu daudzveidīgu polimēru materiālu ražošanas strauja paplašināšana.

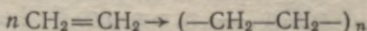
Polimerizācijas sveķi. Pie polimerizācijas sveķiem pieder polimēri, kurus iegūst galvenokārt etilēna rindas ogļūdeņražu un to atvasinājumu polimerizācijas reakcijās.

Polietilēns ir polimērs, kurš rodas etilēna polimerizācijā, piemēram, šim procesam norisot 150...250 MPa spiedienā un 150...250°C temperatūrā (*augstspiediena polietilēns*):



polietilēns

jeb



etilēns

polietilēns

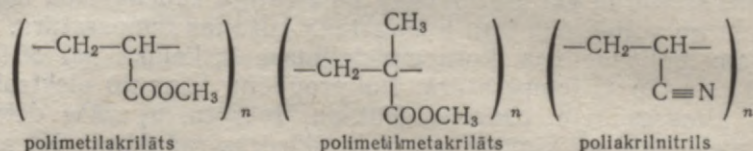
Polimerizācijas reakcijā nepiesātinātā savienojuma molekulās (šajā piemērā etilēna molekulā) pārtrūkst divkāršās saites un šīs molekulas savienojas cita ar citu vienā gigantiskā makromolekulā. Lielums n izsaka polimerizācijas pakāpi — norāda makromolekulu veidojošo monomēru posmu skaitu. Etilēna polimerizāciju izraisa, pievienojot etilēnam nedaudz (0,05...0,1%) skābekļa.

Dažu katalizatoru klātienē etilēns polimerizējas zemā spiedienā. Piemēram, trietilalumīnija $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, kam pievienots titāna (IV) hlorīds TiCl_4 (Ciglera katalizators), klātienē etilēns polimerizējas atmosfēras spiedienā (šādi iegūst *zemspiediena polietilēnu*). Hroma oksīdu (katalizators) klātienē etilēna polimerizācija notiek, pastāvot līdz 10 MPa lielam spiedienam (rodas *vidēja spiediena polietilēns*).

Polietilēns ir piesātinātais ogļūdeņradis, kura molekulmasa 10 000...400 000. Tas ir bezkrāsains, plānā slānī puscaurspīdīgs, bet biežā slānī balts, ciets vaskveida materiāls, kura kušanas temperatūra 110...125°C. Polietilēnam piemīt augsta ķīmiskā stabilitāte un ūdensnecaurlaidība, neliela gāzcaurlaidība. To izmanto par elektroizolācijas materiālu, kā arī no tā ražo plēves (iesaiņojamo materiālu), vieglus neplīstošus traukus, šļūtenes un cauruļvadus ķīmiskās rūpniecības vajadzībām. Polietilēna īpašības ir atkarīgas no tā iegūšanas paņēmiena; piemēram, augstspiediena polietilēnam ir mazāks blīvums un mazāka molekulmasa (10 000...45 000) nekā zemspiediena polietilēnam (molekulmasa 70 000...400 000), un tas ietekmē polietilēna tehniskās īpašības. Pārtikas produktu iesaiņošanai drīkst izmantot tikai augstspiediena polietilēnu, jo zemspiediena polietilēns var saturēt katalizatoru atliekas — cilvēka veselībai kaitīgus smago metālu savienojumus.

dielektriskās īpašības. To izmanto ķīmiskās rūpniecības iekārtu ražošanā un elektrotehnikā.

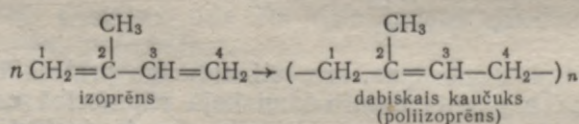
Poliakrilāti un *poliakrilonitrils*. Liela nozīme ir nepiesātināto karbonskābju — *akrilskābes* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ un *metakrilskābes* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ polimēriem, bet īpaši to metilesteriem — metilakrilātam un metilmetakrilātam, kā arī *akrilskābes nitrila* jeb *akrilonitrila* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ polimēriem (akrilonitrilā karboksilgrupa $-\text{COOH}$ aizvietota ar $-\text{C}\equiv\text{N}$ grupu). Svarīgāko šīs grupas polimēru formulas ir šādas:



Polimetilakrilāts un polimetilmetakrilāts ir cietas, bezkrāsainas, caurspīdīgas vielas, kas izturīgas pret karsēšanu un gaismas iedarbību, kā arī laiž cauri ultravioleto starojumu. No tiem izgatavo izturīgā un vieglā *organiskā stikla* loksnes. Organisko stiklu plaši izmanto dažādu izstrādājumu izgatavošanai. No poliakrilonitrila iegūst *nitronu* (jeb *orlonu*) — sintētisko šķiedru, no kuras izgatavo trikotāžas izstrādājumus, uzvalku audumus un tehniskos audumus.

K a u č u k i ir elastīgi materiāli, kurus speciāli apstrādājot, iegūst gumiju. Tehnikā no kaučukiem izgatavo autotransporta, lidmašīnu un velosipēdu riepas; tos izlieto arī elektroizolācijai, kā arī rūpniecības preču un medicīnas instrumentu izgatavošanā.

Dabiskais kaučuks ir lielmolekulārs nepiesātinātais ogļūdeņradis, kura molekulās ir daudz divkāršo saišu. Tā sastāvs atbilst formulai $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, kur n var būt 1000...3000. Dabiskais kaučuks ir izoprēna polimērs:



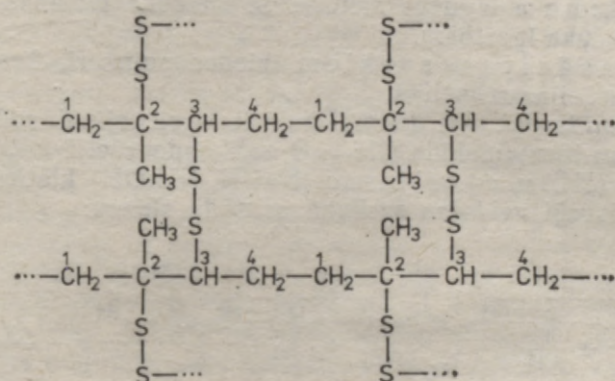
Kā redzams pēc šīs shēmas, polimerizējoties izoprēnam, tiek pārrautas abas tā divkāršās saites, bet polimēra elementārposmā divkāršā saite rodas jaunā vietā — starp otro un trešo oglekļa atomu.

Dabisko kaučuku iegūst no kaučukaugu piensulas, galvenokārt, no tropisko kaučukaugu, piemēram, Brazīlijas hevejas piensulas.

Cits dabiskais produkts — *gutaperča* arī ir izoprēna polimērs, taču ar citādu molekulu konfigurāciju.

Jēlkaučuks ir lipīgs un neizturīgs, bet pazeminātā temperatūrā kļūst trausls. Lai kaučuka izstrādājumiem piešķirtu nepieciešamo izturību un elastību, kaučuku *vulka n i z ē* — pievieno tam sēru un pēc tam karsē. Vulkanizēto kaučuku sauc par gumiju.

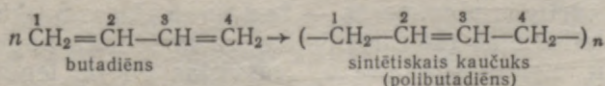
Vulkanizācijas procesā sērs pievienojas kaučuka makromolekulu divkāršajām saitēm un «sašuj» makromolekulas, veidojot disulfida tiltiņus.



Kaučuks vulkanizācijas procesā zaudē plastiskumu un kļūst elastīgs.

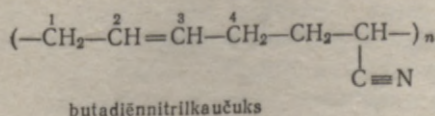
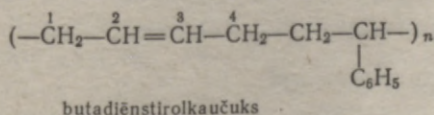
Tā kā mūsu valstī nav dabiskā kaučuka iegūšanas izejvielu, radās nepieciešamība izstrādāt šī tautas saimniecībā tik ļoti nozīmīgā produkta sintētiskās iegūšanas metodi. Padomju ķīmiķi pirmie pasaulē (1928—1930) izstrādāja un realizēja rūpnieciskā mērogā *sintētiskā kaučuka* iegūšanas metodi.

Pēc S. Lebedeva (1874—1934) ieteiktās metodes par izejvielu sintētiskā kaučuka ražošanai izmantoja nepiesātināto ogļūdeņradi butadiēnu jeb divinilu, kurš polimerizējas tāpat kā izoprēns:



Pēc S. Lebedeva metodes kaučuka ražošanai nepieciešamo butadiēnu iegūst no etilspirta. Tagad izstrādāta metode butadiēna iegūšanai no butāna, kuru satur naftas gāzes.

Mūsu dienās ķīmiskā rūpniecība ražo daudz dažādu sintētiskā kaučuka veidu, kuri dažu īpašību ziņā pārspēj dabisko kaučuku. Bez polibutadiēnkaučuka plaši lieto arī kopolimēru kaučukus — butadiēna un citu nepiesātināto ogļūdeņražu (piemēram, stirola vai akrilnitrila) kopolimerizācijas produktus:

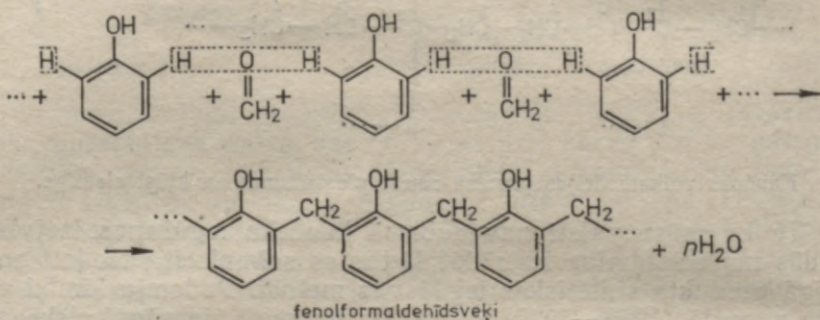


So kaučuku molekulās butadiēna posmi mijas atbilstoši ar stirola un akrilnitrila posmiem.

Padomju Savienībā izstrādāta un tiek ieviesta ražošanā sintētiskā poliizoprēnkaučuka ieguves metode. Šī kaučuka īpašības ir tuvas dabiskā kaučuka īpašībām.

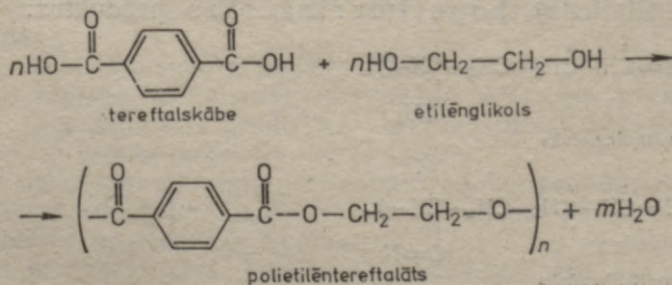
Pie kondensācijas sveķiem pieder polimēri, kurus iegūst polikondensācijas reakcijās.

Fenolformaldehīdsveķi. Šie lielmolekulārie savienojumi rodas fenola C_6H_5OH un formaldehīda $CH_2=O$ polikondensācijā katalizatoru — skābju (HCl u. c.) vai sārmu (NaOH, NH_4OH) klātienē. Fenolformaldehīdsveķi veidojas saskaņā ar šādu shēmu:



Sajā procesā izdalās ūdens. Fenolformaldehīdsveķiem piemīt vērtīga īpašība — karsējot tie vispirms kļūst mīksti, bet karsēšanu turpinot (it īpaši atbilstošu katalizatoru klātienē) sacietē. No šiem sveķiem izgatavo vērtīgas plastmasas — fenoplastus. Sveķiem pievieno dažādas pildvielas (koksnes miltus, sasmalcinātu papīru, azbestu, grafitu u. c.), plastifikatorus, krāsvielas un no iegūtās masas, izmantojot karstās presēšanas metodi, izgatavo dažādus izstrādājumus. Pēdējos gados fenolformaldehīdsveķus izmanto arvien plašāk, piemēram, celtniecības detaļu ražošanai no koksnes atlikumiem, liešanas veidņu izgatavošanai.

Poliestersveķi. Šādi sveķi ir, piemēram, divvērtīgās aromātiskās tereftalskābes un divvērtīgā spirta etilēnglikola polikondensācijas produkts:



speciāli sintezētām ķīmiskajām vielām (galvenokārt — no sintētiskajiem lielmolekulārajiem savienojumiem).

Pie mākslīgajām šķiedrām pieder viskozes zīds, acetātzīds un vara-amonjaka zīds, kurus iegūst, pārstrādājot celulozi (sk. 469. lpp.). Sintētiskās šķiedras ir, piemēram, iepriekš apskatītās šķiedras, kuras iegūst no polimerizācijas sveķiem (hlorīns, nitrone) vai no polikondensācijas sveķiem (lavsāns, kaprons, enants, anīds).

Ķīmisko šķiedru ražošanai ir ļoti liela nozīme tautas saimniecībā, un tās attīstīšana veicina cilvēku materiālās labklājības palielināšanos. Tā rada iespēju nodrošināt pastāvīgi pieaugošo pieprasījumu pēc plaša patēriņa precēm — dažādiem audumiem, trikotāžas izstrādājumiem, mākslīgajām kažokādām u. c. Tehnikā iespējams atrisināt daudzus svarīgus uzdevumus, izmantojot dažādas ķīmiskās šķiedras ar noteiktām īpašībām.

1976. gadā mūsu valstī ražoja 1020 tūkst. t ķīmisko šķiedru, bet 1980. gadā — 1200 tūkst. t.

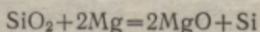
SILICIJS

178. Silīcijs dabā. Silīcija iegūšana un īpašības. Silīcijs (*silicium*) ir viens no izplatītākajiem elementiem Zemes garozā. Izpētei pieejamā Zemes garozas daļa satur 27% (pēc masas) silīcija. Tādējādi pēc izplatības dabā silīcijs ieņem otro vietu pēc skābekļa. Dabā silīcijs sastopams tikai savienojumu veidā — *silīcija(IV) oksīda (silīcija dioksīda)* SiO_2 un silīcijskābju sāļu (silikātu) veidā. Visvairāk dabā izplatīti alumosilikāti, t. i., silikāti, kuru sastāvā ietilpst alumīnijs. Pie tiem pieder laukšpati, vizla, kaolīns u. c.

Silīcijs ir minerālu un iežu pamatelements, tāpat kā ogleklis ir galvenais elements organiskajos savienojumos.

Vairumā organismu silīcija saturs ir ļoti niecīgs. Taču daži jūras organismi uzkrāj ievērojamu daudzumu silīcija. Ar silīciju bagāti jūras augi ir diatomejas, daudz silīcija ir tādos jūras dzīvniekos kā radiolārijās, kramraga sūkļos.

Brīvu silīciju var iegūt, karsējot kopā ar magniju smalku balto smilti — silīcija dioksīdu:



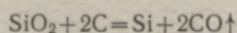
Rodas tumšbrūna pulverveida viela — *amorvais silīcijs*.

Silīcijs šķīst izkausētos metālos. Lēni atdzesējot silīcija šķīdumu cinkā vai alumīnijā, silīcijs izdalās labi veidotu oktaedriskas formas kristālu veidā. *Kristāliskajam silīcijam* piemīt tērauda spīdums.

Ļoti tīra silīcija kristāliem, kuros ir minimāls struktūras defektu skaits, raksturīga ļoti zema elektrovadītspēja. Piemaisījumi un struktūras defekti krasi palielina tā elektrovadītspēju.

Silīciju galvenokārt izmanto metalurģijā un pusvadītāju tehnikā. Metalurģijā to lieto izkausētu metālu dezoksidēšanai, kā arī par daudzu sakausējumu sastāvdaļu. Svarīgākie no tiem ir sakausējumi, kuru pamatmetāls ir dzelzs, varš vai alumīnijs. Pusvadītāju tehnikā silīciju izmanto fotoelementu, pastiprinātāju un taisngriežu izgatavošanai. Silīcija pusvadītāju ierīces iztur karsēšanu līdz 250°C temperatūrai, un tādēļ tās var plašāk izmantot.

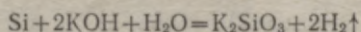
Rūpniecībā silīciju iegūst, reducējot silīcija dioksīdu ar koksu elektriskajās krāsnīs:



Pēc šīs metodes iegūtais silīcijs satur 2...5% piemaisījumu. Pusvadītāju ierīču izgatavošanai nepieciešamā augstas tīrības silīcija iegūšana ir komplicētāka. Dabā sastopamo silīcija dioksīdu pārvērš tādā silīcija savienojumā, kuru iespējams viegli un labi attīrīt no piemaisījumiem. Pēc tam silīciju izdala no iegūtās tīrās vielas, to termiski sadalot vai iedarbojoties uz to ar reducētāju. Pēc vienas no šādām metodēm silīcija dioksīdu pārvērš silīcija (IV) hlorīdā (silīcija tetrahlorīdā) SiCl_4 , kuru attīra un reducē ar augstas tīrības cinku. Ļoti tīru silīciju var iegūt, arī termiski sadalot silīcija (IV) jodīdu (silīcija tetrajodīdu) SiI_4 vai silānu SiH_4 . Šādi iegūts silīcijs satur ļoti maz piemaisījumu un to var izmantot dažu pusvadītāju ierīču izgatavošanai. Lai iegūtu vēl tīrāku produktu, to papildus attīra, piemēram, ar zonālās kausēšanas metodi (sk. 193. §).

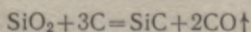
Silīcijs, it īpaši kristāliskais silīcijs, ķīmiski ir maz aktīvs; istabas temperatūrā tas tieši savienojas tikai ar fluoru. Karsējot amorfa silīcijs viegli savienojas ar skābekli, halogēniem un sēru.

Skābes (izņēmums ir fluorūdeņražskābes un slāpekļskābes maisījums) uz silīciju neiedarbojas, bet sārmi enerģiski reaģē ar to, izdaloties ūdeņradim un veidojoties silīcijskābes H_2SiO_3 sālim:



Sārma zīmju (katalizators) klātienē silīcijs izspiež ūdeņradi arī no ūdens.

Ja elektriskajā krāsnī karsē noteiktās attiecībās ņemtu smilšu un koksa maisījumu, iegūst silīcija un oglekļa savienojumu — silīcija karbīdu SiC , kuru sauc par karborundu:



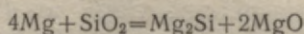
Tīrs karborunds ir bezkrāsaini, ļoti cieti kristāli (blīvums 3,2 g/cm³). Tehniskais produkts piemaisījumu dēļ parasti ir tumšpelēks.

Pēc iekšējās uzbūves karborunds ir it kā dimants, kurā puse oglekļa atomu vienmērīgi aizvietota ar silīcija atomiem. Katrs oglekļa atoms atrodas tetraedra centrā, bet tā virsotnēs — silīcija atomi, savukārt katru silīcija atomu līdzīgā

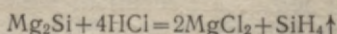
veidā ietver četri oglekļa atomi. Kovalentās saites, kas savieno visus atomus šajā struktūrā, tāpat kā dimantā, ir ļoti izturīgas. Ar to arī izskaidrojama karborunda lielā cietība.

Karborundu iegūst lielos daudzumos. Tā izmantošana ir daudzveidīga un saistīta ar šī materiāla lielo cietību un ugunsizturību. No karborunda pulvera izgatavo slīpripas, galodas un slīpēšanas papīru. No karborunda ražo plātnes gridām, platformām un pārejām metro stacijās un dzelzceļa stacijās. To lieto mufeļu izgatavošanai un dažādu krāšņu oderējumiem. No karborunda un silīcija pulveru maisījuma izgatavo elektrisko krāšņu serdenus.

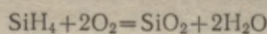
Augstā temperatūrā silīcijs savienojas ar daudziem metāliem, veidojot silīcīdus. Piemēram, karsējot silīcija dioksīdu kopā ar pārākumā ņemtu metālisko magniju, reducējies silīcijs savienojas ar magniju un rodas *magnija silīcīds* Mg_2Si :



179. Silīcija savienojumi ar ūdeņradi un halogēniem. Ja uz magnija silīcīdu Mg_2Si iedarbojas ar sālsskābi, iegūst silīcijūdeņradi (silānu) SiH_4 , kas līdzīgs metānam:

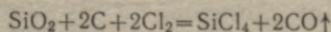


Silāns SiH_4 ir bezkrāsaina gāze, kas gaisā uzliesmo pati no sevis un sadeg, veidojot silīcija dioksīdu un ūdeni:



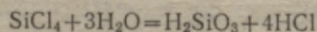
Bez SiH_4 pazīstami arī vairāki citi silīcijūdeņraži — *silāni*, piemēram, *disilāns* Si_2H_6 , *trisilāns* Si_3H_8 . Silāni ir līdzīgi ogļūdeņražiem, taču atšķirībā no tiem ir nestabilāki. Acīmredzot saites starp silīcija atomiem ir daudz vājākas nekā saites starp oglekļa atomiem, tādēļ —Si—Si—Si— virknes viegli pārtrūkst. Arī saites starp silīcija atomu un ūdeņraža atomiem ir neizturīgas. No tā var secināt, ka silīcijam salīdzinājumā ar oglekli ir vājāk izteiktas nemetālu īpašības.

Silīcija tetrahlorīdu $SiCl_4$ iegūst, karsējot silīcija dioksīda un ogles maisījumu hlora plūsmā:



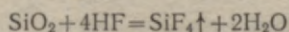
vai hlorējot tehnisko silīciju. $SiCl_4$ ir šķidrums, kas vārās $57,6^\circ C$ temperatūrā.

Ūdens iedarbībā silīcija tetrahlorīds pilnīgi hidrolizējas, veidojot silīcijskābi un sālsskābi:



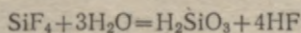
$SiCl_4$ iztvaikojot mitrā gaisā, tas hidrolizējas un rodas biezi dūmi. Silīcija tetrahlorīdu izmanto silīcijorganisko savienojumu sintēzei.

Silīcija tetrafluorīds SiF_4 rodas fluorūdeņražā un silīcija dioksīda reakcijā:

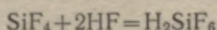


Tā ir bezkrāsaina gāze ar asu smaku.

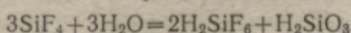
Ūdens šķīdumos SiF_4 , tāpat kā SiCl_4 , hidrolizējas:



Izveidojies fluorūdeņradis reaģē ar SiF_4 un rodas *heksafluorosilīcijskābe* H_2SiF_6 :



Summāro procesu attēlo šāds reakcijas vienādojums:



Heksafluorosilīcijskābe ir gandrīz tikpat stipra skābe kā sērskābe. Vairums tās sāļu — heksafluorosilikātu šķīst ūdenī, mazšķīstoši ir nātrija, kālija, rubīdija un cēzija heksafluorosilikāti, un praktiski nešķīstošs ir bārija heksafluorosilikāts. Šī skābe un visi heksafluorosilikāti ir indīgi.

Nātrija heksafluorosilikātu Na_2SiF_6 izmanto par insekticīdu. Tas ietilpst arī cementu un emalju sastāvā. Ūdenī šķīstošos magnija, cinka un alumīnija heksafluorosilikātus lieto celtniecībā. Šīs vielas padara celtniecības materiālu (kaļķakmens, marmora) virsmu ūdensnecaurlaidīgu. Šāda iedarbība izskaidrojama ar mazšķīstošu fluorīdu un silīcija dioksīda veidošanos.

180. Silīcija dioksīds. Visstabilākais silīcija savienojums ir *silīcija dioksīds* SiO_2 . Tas sastopams dabā gan kristāliskā, gan amorfā veidā.

Kristāliskais silīcija dioksīds dabā atrodas galvenokārt minerāla *kvarca* veidā. Caurspīdīgus, bezkrāsainus kvarca kristālus, kuriem ir sešskaldņu prizmas forma ar sešskaldņu piramīdām prizmu galos, sauc par *kalnu kristālu* (134. att.). Kalnu kristālu, kuru piemaisījumi iekrāsojuši violetā krāsā, sauc par *ametistu*, bet brūngano kalnu kristālu — par *dūmaino topāzu*. Taču visbiežāk kvarcs sastopams viengabalainas puscaurspīdīgas masas veidā, kura ir bezkrāsaina vai iekrāsota dažādās krāsās. Viena no kvarca modifikācijām ir *krams*. Kvarca sīkkristāliskās modifikācijas ir *ahāts* un *jašma*. Kvarcs ietilpst arī daudzu iežu, piemēram, *granīta* un *gneisa* sastāvā.



134. att. Kalnu kristāls.

No sīkiem kvarca kristāliem sastāv parastās smiltis. Tīras smiltis ir baltā krāsā, bet parasti smiltīm piemaisījumā ir dzelzs savienojumi, kuri piešķir tām dzeltenu vai sarkanīgu nokrāsu.

Kristāliskais silīcija dioksīds ir ļoti ciets, ūdenī nešķīst, kūst $\sim 1730^\circ\text{C}$ temperatūrā, pārvēršoties bezkrāsainā šķīdumā. Šim šķīdumam atdziestot, rodas amorfā silīcija dioksīda caurspīdīga stiklveida masa.

Amorfais silīcija dioksīds dabā izplatīts daudz mazāk nekā kristāliskais silīcija dioksīds. Jūru dibenā atrodas smalka, poraina amorfā silīcija dioksīda nosēdumi, kurus sauc par *trepelu* jeb *kizelgūru*. Šie nosēdumi izveidojušies no SiO_2 , kurš ietilpst diatomeju un dažu infuzoriju sastāvā.

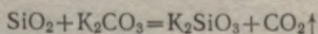
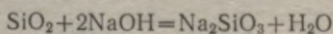
Skābes (izņēmums ir fluorūdeņražskābe) uz silīcija dioksīdu neiedarbojas. Taču fluorūdeņražskābe viegli reaģē ar SiO_2 , veidojot silīcija tetrafluorīdu un ūdeni (sk. 343. lpp.).

Silīcija dioksīdu smilšu veidā plaši lieto celtniecībā, stikla (sk. 182. §), keramikas (sk. 183. §), cementa (sk. 184. §) un abrazīvo materiālu ražošanā. Īpaša kvarca izmantošana saistīta ar to, ka kvarcs deformējas elektriskā lauka iedarbībā. Šo kvarca kristālu īpašību izmanto skaņas ierakstu un atskaņošanas aparatūrā, kā arī ultraskaņas svārstību ģenerēšanā.

181. Silīcijskābes un to sāļi. Silīcija dioksīds ir skāba oksīds. Tam atbilst vājās, ūdenī mazšķīstošās silīcijskābes. Šo skābju vispārīgā formula ir $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Brīvā veidā izdalīta *ortosilīcijskābe* H_4SiO_4 , *metasilīcijskābe* (jeb silīcijskābe) H_2SiO_3 un vēl dažas citas skābes. Metasilīcijskābe samērā viegli veido pārsātinātus šķīdumus, kuros tā pakāpeniski polimerizējas un pāriet koloidā stāvoklī. Pievienojot stabilizatorus, var iegūt noturīgus, augstas koncentrācijas silīcijskābes šķīdumus. Šos šķīdumus lieto dažās rūpniecības nozarēs, piemēram, papīra izgatavošanā, ūdens attīrīšanā.

Ja nepievieno stabilizatorus, silīcijskābes šķīdums pārvēršas gelā. To žāvējot, veidojas porainas vielas (*silikagels*), kuras izmanto par sausētājām vielām un adsorbentiem.

Vairums silīcijskābju sāļu — silikātu ūdenī nešķīst; ūdenī šķīst tikai nātrijs un kālijsilikāti. Tos iegūst, sakausējot silīcija dioksīdu kopā ar sārmu vai kālija un nātrijsilīkātiem, piemēram:



Tā kā nātrijs un kālijsilikāti ir līdzīgi stiklam, bet šķīst ūdenī, tos sauc par *šķīstošo stiklu*.

Šķīstošo stiklu ūdens šķīdumu veidā (t. s., *šķidro stiklu*) izmanto skābesizturīga cementa un betona ražošanai (sk. 184. §), betona petrolejnecaurlaidīgiem apmetumiem, audumu piesūcinā-

šanai, ugunsizturīgu koksnes krāsu izgatavošanai, kā arī neizturīgas grunts ķīmiskai nostiprināšanai.

Šķīdumos Na_2SiO_3 un K_2SiO_3 ir stipri hidrolizēti; šiem šķīdumiem ir sārmaina reakcija.

Silikāti ir ļoti izplatīti dabā. Kā jau minēts iepriekš, Zemes garoza galvenokārt sastāv no silīcija dioksīda un dažādiem silikātiem. Pie dabiskajiem silikātiem pieder laukšpats, vizla, māli, azbests, talks un daudzi citi minerāli. Silikāti ietilpst dažādu iežu, piemēram, granīta, gneisa, bazalta, dažādu slānekļu sastāvā. Daudzi dārgakmeņi, piemēram, smaragds, topāzs, akvamarīns ir dabisko silikātu labi veidoti kristāli.

Dabisko silikātu sastāvu vairumā gadījumu izsaka diezgan sarežģītas formulas. Ņemot vērā to, ka šīs formulas ir komplicētas un nav pierādīta atbilstošo polisilīcijskābju eksistence, tās raksta nedaudz citādi nekā parasto sāļu formulas.

Jebkuru skābekli saturošas skābes sāli var uzskatīt par skābā oksīda un bāziskā oksīda savienojumu (vai arī par skābā oksīda savienojumu ar diviem bāziskajiem oksīdiem, ja tas ir dubultsāls). Piemēram, CaCO_3 var uzskatīt par CaO un CO_2 savienojumu, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — par Al_2O_3 un 3SO_3 savienojumu utt. Tādēļ, attēlojot silikāta sastāvu, parasti atsevišķi raksta silīcija dioksīda un silikātu veidojošo pārējo oksīdu formulas, savienojot tās ar punktiņiem. Minēsim dažu dabisko silikātu formulas:

kaolīns	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jeb $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
baltā vizla	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jeb $\text{H}_4\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$
azbests	$\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ jeb $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$

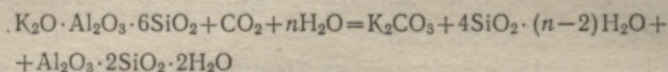
Kā norādīts iepriekš, silikātus, kas satur alumīniju, sauc par alumosilikātiem. Nozīmīgākie no tiem ir laukšpati.

Laukšpatu sastāvā kopā ar silīcija un alumīnija oksīdiem ietilpst arī kālija, nātrijs vai kalcija oksīdi. Parastais laukšpats jeb *ortoklazs* satur kālija oksīdu; tā sastāvu izsaka formula $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Laukšpati galvenokārt ir baltā un sarkanā krāsā. Dabā tie atrodas gan vienlaidu iegulu veidā, gan ietilpst dažādu iežu sastāvā.

Pie alumosilikātiem pieder arī vizla, kurai piemīt spēja skaldīties plānās lokanās plāksnītēs. Vizlai ir komplicēts sastāvs, un kopā ar silīciju un alumīniju tā satur ūdeņradi, kāliju un nātriju; dažkārt vizlas sastāvā ietilpst arī kalcījs, magnijs un dzelzs. Parastā baltā vizla ir kālija un alumīnija silikāts. Tā ir grūti kūstoša viela, un tās kristāli ir lielas caurspīdīgas plāksnītes, tāpēc to bieži izmanto atvērumu aizklāšanai dažādās krāsnīs. Vizla, kas satur daudz dzelzs un magnija, ir melnā krāsā. Atsevišķi vizla nav bieži sastopama, taču tā ietilpst daudzu iežu sastāvā. No kvarca, laukšpata un vizlas kristāliņiem sastāv visizplatītākie ieži — granīts un gneiss.

Zemes virspusē minerāli un ieži atmosfēras gaisa un ūdens mehāniskās un ķīmiskās iedarbības rezultātā pakāpeniski izmainās un sabrūk. Šādu sabrukšanu, kuru nosaka ūdens un gaisa kopīgā iedarbība, sauc par *dēdēšanu*. Piemēram, ūdens, kas satur oglekļa dioksīdu, uz ortoklazu iedarbojas šādi. K_2O atšķēļas un, savienojoties ar CO_2 , veido potašu K_2CO_3 ; atšķēļas arī daļa SiO_2 , bet pārējais SiO_2 savienojas ar ūdeni un veido jaunu silikātu — *kaolīnu*, kurš ir dažāda veida mālu pamatsastāvdaļa.

Ortoklaza sadalīšanos var attēlot ar šādu vienādojumu:



kaolīns

Tīrs kaolīns sastopams samērā reti. Tas ir baltā krāsā un satur tikai nelielu daudzumu kvarca smilšu piemaisījumu. No šāda kaolīna izgatavo porcelānu. Parastie māli ir kaolīna maisījums ar citām vielām, kuras to nokrāso dzeltenīgi brūnā vai zilganā krāsā.

Silīcija savienojumiem ir ļoti liela nozīme tautas saimniecībā. Par silīcija dioksīda izmantošanu pastāstīts 180. paragrāfā. Vairākus silīciju saturošus iežus, piemēram, granītu lieto par celtniecības materiālu. Silikāti ir izejmateriāls stikla, keramikas un cementa ražošanā (sk. nākamos paragrāfus). Vizlu un azbestu izmanto par elektroizolācijas un termoizolācijas materiāliem. No silikātiem izgatavo pildvielas papīra, gumijas un krāsu rūpniecībai.

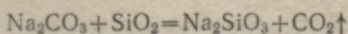
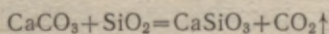
Dažiem alumosilikātiem ir irdena struktūra un tos var izmantot par jonu apmaiņas materiālu. Šādus silikātus — dabiskos, bet it īpaši mākslīgos — lieto ūdens mīkstināšanai (sk. 212. §). Tā kā šiem silikātiem ir liela virsma, tos izmanto par katalizatoru nesējiem, t. i., par materiāliem, kurus piesūcina ar katalizatoru.

182. Stikls. Sakausējot dažādu silikātu maisījumu kopā ar silīcija dioksīdu, iegūst caurspīdīgu amorfu masu, kuru sauc par *stiklu*.

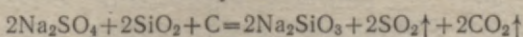
Pēc struktūras stikls ir pārdzesēta sistēma. Katjoni un anjoni stiklā izvietoti attiecībā cits pret citu tāpat kā šķidrumā, t. i., ievērojot tikai tuvu kārtību (sk. 53. §). Taču jonu kustība stiklā, galvenokārt svārstību kustība, raksturīga cietajam agregātstāvoklim. Tādēļ atšķirībā no kristāliskajām vielām stiklam nav noteiktas kušanas un sacietēšanas temperatūras. Karsējot stikls kļūst mīksts un pakāpeniski pāriet šķidrā stāvoklī. Izkausētu stiklu atdzesējot, arī sacietēšana notiek pakāpeniski.

Stiklu cilvēks pazīst jau kopš seniem laikiem. Taču daudzus gadus ilgi to lietoja tikai logu stiklu un trauku izgatavošanai. Mūsu dienās iegūst dažādu veidu stiklu ar daudzveidīgām īpašībām un arī dažādi to izlieto. Lai iegūtu stiklu ar noteiktām īpašībām, izmanto dažādus izejmateriālus. Turklāt stikla īpašības ir atkarīgas no tā izgatavošanas tehnoloģiskā procesa.

Parastais *logu stikls*, kā arī stikls, no kura izgatavo vienkāršus stikla traukus (pudeles, glāzes u. tml.), sastāv galvenokārt no nātrija un kalcija silikātiem, kas sakausēti kopā ar silīcija dioksīdu. Šī stikla sastāvu aptuveni var izteikt ar formulu $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Tā ražošanas izejmateriāli ir baltās smiltis, soda un kaļķakmens vai krīts. Sakausējot šo vielu maisījumu, notiek šādas reakcijas:



Sodas vietā bieži lieto nātrija sulfātu Na_2SO_4 un ogli. Ogle reducē nātrija sulfātu par nātrija sulfītu Na_2SO_3 , kurš, reaģējot ar smiltīm, veido nātrija silikātu:



Ja sodas vietā ņem potašu, iegūst grūti kūstošo stiklu. No tā izgatavo termiski izturīgus traukus.

Sakausējot silīcija dioksīdu kopā ar potašu un svina(II) oksīdu, iegūst smagu stiklu, kuru sauc par *kristālstiklu* un kurš satur kālija un svina(II) silikātus. Šādam stiklam piemīt liela gaismas laušanas spēja un slīpējot tam piešķir skaistu mirdzumu. No kristālstikla izgatavo optiskos stiklus un mākslinieciskus traukus.

Stikla īpašības var stipri ietekmēt, daļu SiO_2 aizvietojot ar bora(III) oksīdu. Šādi palielina stikla cietību, padara to ķīmiski izturīgāku un mazāk jutīgu pret krasām temperatūras maiņām. No šāda stikla izgatavo augstvērtīgus laboratorijas traukus.

Stiklu parasti pieskaita pie vielām, kuras nešķīst ūdenī. Taču ilgstošā ūdens iedarbībā tiek daļēji izšķīdināts stiklā esošais nātrija silikāts. Ja, piemēram, pulveri saberztu stiklu saskalina ar ūdeni un pēc tam pievieno dažus pilienus fenoltaleīna šķīduma, šķidrums nokrāsojas rozā krāsā, tādējādi uzrādot sārmainu reakciju (Na_2SiO_3 hidrolīzes rezultātā).

Bez jau minētajiem stikla veidiem liela nozīme ir arī stiklam, kuru izgatavo no elektriskajās krāsnīs izkausēta kvarca.

Kvarca stiklu var pakļaut augstāku temperatūru iedarbībai nekā parasto stiklu. Tas laiž cauri ultravioleto starojumu, kuru parastais stikls aiztur. Ļoti vērtīga kvarca stikla īpašība ir tā ļoti mazais termiskās izplešanās koeficients. Tas nozīmē, ka, karsējot vai atdzesējot kvarca stiklu, tā tilpums tikpat kā nemainās. Tādēļ no tā izgatavotie priekšmeti nesaplaisā, ja tos stipri sakarsē un pēc tam iegremdē aukstā ūdenī.

Kvarca stiklu izmanto laboratorijas trauku izgatavošanai, kā arī ķīmiskajā rūpniecībā. No tā izgatavo arī elektriskās dzīvsudraba lampas, kuru gaisma satur daudz ultravioletā starojuma. Dzīvsudraba lampas izmanto medicīnā, zinātniskos eksperimentos un kinofilmu uzņemšanā. Kvarca stikla trūkumi — tas ir trausls un to grūti apstrādāt.

Stiepjot izkausētu stiklu caur filjerām, iegūst pavedienus, kuru diametrs 2...10 μm un kurus sauc par *stikla šķiedru*. Tā ir trausla, un tai ir ļoti liela stiepes izturība. No šīs šķiedras izgatavoti audumi ir nedegoši, ķīmiski izturīgi, tie ir labi siltuma, elektrības un skaņas izolatori.

So vērtīgo īpašību dēļ stikla šķiedras materiālus plaši izmanto dažādās tehnikas nozarēs. Liela nozīme ir arī tam, ka stikla šķiedras ražošanas tehnoloģija ir vienkārša, izejmateriāls viegli pieejams un lēts.

Kombinējot stikla šķiedru ar dažādiem sintētiskajiem sveķiem, iegūst jaunus konstrukciju materiālus — *stiklplastus*. Tie ir 3...4 reizes vieglāki par tēraudu, taču neatpaliek no tērauda izturības ziņā. Tādēļ ar stiklplastu var aizstāt gan metālu, gan koku. No stiklplasta izgatavo, piemēram, caurules, kuras iztur lielu hidraulisko spiedienu, nekorodē. Stiklplastus arvien vairāk izmanto automobiļu, lidmašīnu un kuģu būvē.

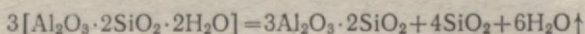
Vielas stiklveida stāvoklis ir termodinamiski nestabils. Stikls pastāv tikai tādēļ, ka, atdzesējot izkausētu stiklu, tā viskozitāte palielinās tik strauji, ka tas nepaspēj kristalizēties. Pievienojot izejvielām piedevas, kas paātrina kristalizāciju, un vārot stiklu noteiktā režīmā, var iegūt kristāliskus stikla materiālus, kurus sauc par *sitāliem*.

Pēc struktūras sitāli ir sīki kristāli, kas sametināti ar nekristalizētā stikla plēvītēm. Sitāliem piemīt augsta mehāniskā izturība, cietība, ķīmiskā un termiskā stabilitāte. Pēc elektriskajām īpašībām sitāli pieder pie izolatoriem. No tiem var izgatavot lētus un izturīgus celtniecības materiālus, elektroizolatorus, radiodetaļas, ķīmiskās rūpniecības aparāturu.

183. Keramikā. Par keramiku sauc materiālus un izstrādājumus, kurus izgatavo no ugunsizturīgām vielām, piemēram, no māliem, dažu metālu oksīdiem un karbīdiem. Atkarībā no izmantošanas veida, izšķir būvkeramiku, ugunsizturīgo, ķīmiski izturīgo, sadzīves un tehnisko keramiku. Pie būvkeramikas pieder ķieģeļi, kārniņi, caurules, apdares plātnītes. Ugunsizturīgos keramikas materiālus izmanto dažādu krāšņu, piemēram, domnu, tēraudliešanas un stikla kausēšanas krāšņu oderējumiem. Ķīmiski izturīgā keramika ir noturīga ķīmiski agresīvā vidē ne tikai istabas temperatūrā, bet arī paaugstinātā temperatūrā, un to izmanto ķīmiskajā rūpniecībā. Pie sadzīves keramikas pieder fajansa un porcelāna izstrādājumi. Tehnisko keramiku izmanto izolatoru, kondensatoru, automobiļu un aviācijas aizdedzes sveču, termiski izturīgu tīģeļu un termopāru caurulišu izgatavošanai.

Keramikas izstrādājumu izgatavošanas process sastāv no keramikas masas sagatavošanas, formēšanas, žāvēšanas un apdedzināšanas. Šīs operācijas veic dažādi atkarībā no izejmateriālu dabas un no prasībām, kādas tiek izvīzītas gatavajam produktam. Piemēram, ķieģeļu ražošanā izejvielu — mālus kopā ar citu minerālu piedevām sasmalcina, maisa un samitrina. Iegūto plastisko masu veido, žāvē un apdedzina (parasti 900°C temperatūrā). Ķie-

ģeļus apdedzinot, notiek saķepšana, kuru izraisa ķīmiskās reakcijas, kas noris cietajā fāzē. Saķepšana notiek stingrā režīmā un tādēļ var iegūt materiālu, kam piemīt vajadzīgās īpašības. Galveno reakciju, kas notiek, apdedzinot mālus, var shematiski attēlot ar šādu vienādojumu:



Dažus keramikas izstrādājumus pēc apdedzināšanas pārklāj ar *glazūru* — stiklveida materiāla plānu kārtiņu. Glazūra sastāv no kvarca, laukšpata un dažu piedevu maisījuma. Ar glazūru pārklāto izstrādājumu atkārtoti apdedzina. Glazūra padara keramiku ūdensnecaurlaidīgu, pasargā no skābju un sārņu iedarbības, piešķir tai spīdumu.

184. Cements. Pie svarīgākajiem materiāliem, ko ražo silikātu rūpniecība, pieder *c e m e n t s*, kuru milzīgos daudzumos izlieto celtniecībā.

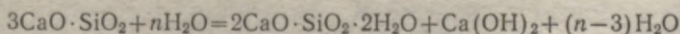
Parasto cementu (silikātcementu) iegūst, apdedzinot mālu un kaļķakmens maisījumu. Apdedzinot cementa maisījumu, kalcija karbonāts sadalās par oglekļa (IV) oksīdu un kalcija oksīdu, kurš, reaģējot ar māliem, veido kalcija silikātus un aluminātus.

Cementa maisījumu parasti speciāli sagatavo. Taču dažviet dabā sastopami kaļķakmens-mālu ieži — *merģeļi*, kuru sastāvs atbilst cementa maisījuma sastāvam.

Cementa ķīmisko sastāvu parasti izsaka ar tajā esošo oksīdu procentuālo saturu. Galvenokārt cementa sastāvā ietilpst CaO , Al_2O_3 , SiO_2 un Fe_2O_3 .

Iejaucot silikātcementu ūdenī, iegūst mīklveida masu, kura pēc kāda laika sacietē. Cementa masas pāreju no mīklveida stāvokļa cietā stāvoklī sauc par cementa saistišanos.

Cementa saistišanās process noris trijās stadijās. Pirmajā stadijā notiek cementa virsējos slāņos esošo daļiņu reakcija ar ūdeni:



No piesātinātā kalcija hidroksīda šķīduma, kuru satur cementa «mīkla», kalcija hidroksīds izdalās amorfā veidā un, aptverot cementa graudiņus, sasaista tos kopā. Tā ir cementa saistišanās otrā stadija. Pēc tam sākas cementa saistišanās trešā stadija — kristalizācija jeb cietēšana. Kalcija hidroksīda daļiņas palielinās, pārvēršoties garos adatveida kristālos, kuri sablīvē kalcija silikāta masu. Notiekot šim procesam, pieaug cementa mehāniskā izturība.

Lietojot cementu par saistvielu, to parasti sajauc ar smiltīm un ūdeni; šo maisījumu sauc par *c e m e n t a j a v u*.

Ja cementa javai pievieno granti vai šķembas, iegūst *betonu*. Betons ir ļoti nozīmīgs celtniecības materiāls — no tā būvē velves, arkas, tiltus, baseinus, dzīvojamās ēkas u. tml. Betonu, kurā ir tērauda stiegrojums, sauc par *dzelzsbetonu*.

Mūsu valstī saskaņā ar plašo rūpniecības un civilās celtniecības programmu strauji jāpalielina būvmateriālu ražošanas, tajā skaitā arī cementa ražošanas apjoms. Cementa ražošanas straujo attīstību raksturo šādi skaitļi:

Gads	Cements (milj. t)
1940	5,7
1953	16,0
1975	122
1980	125

Līdz ar silikātcementu ražo arī citu veidu cementus, piemēram, aluminātcementu un skābesizturīgo cementu.

Aluminātcementu iegūst, sakausējot smalki samalta boksīta (dabiskā alumīnija oksīda) un kaļķakmens maisījumu. Šis cements procentuāli satur vairāk alumīnija oksīda nekā silikātcements. Tā sastāvā galvenokārt ietilpst dažādi kalcija alumināti. Aluminātcements sacietē daudz ātrāk nekā silikātcements. Turklāt tas ir izturīgāks pret jūras ūdens iedarbību. Taču aluminātcements ir daudz dārgāks nekā silikātcements, tādēļ celtniecībā to lieto tikai speciālos gadījumos.

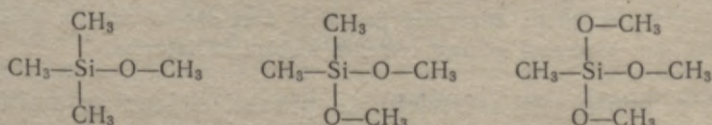
Skābesizturīgais cements ir smalki samaltu kvarca smilšu un «aktīva» silīcija dioksīda (SiO_2 ar lielu virsmu) maisījums. Par šādu silīcija dioksīdu izmanto vai nu ķīmiski apstrādātu trepelu vai arī mākslīgi iegūtu silīcija dioksīdu. Ja šim maisījumam pievieno nātrija silikāta šķīdumu, iegūst plastisku javu, kura pārvēršas izturīgā masā. Šī masa ir izturīga pret visu skābju (izņemums ir fluorūdeņražskābe) iedarbību.

Skābesizturīgo cementu galvenokārt izmanto par saistvielu ķīmiskās aparātūras oderēšanā ar skābesizturīgām flīzēm. To lieto arī daudz dārgāka materiāla — svina vietā.

185. Silīcijorganiskie savienojumi. Pazīstami daudzi silīcija savienojumi, kuros silīcija atomi ķīmiski saistīti ar oglekļa atomiem. Šos savienojumus sauc par silīcijorganiskajiem savienojumiem.

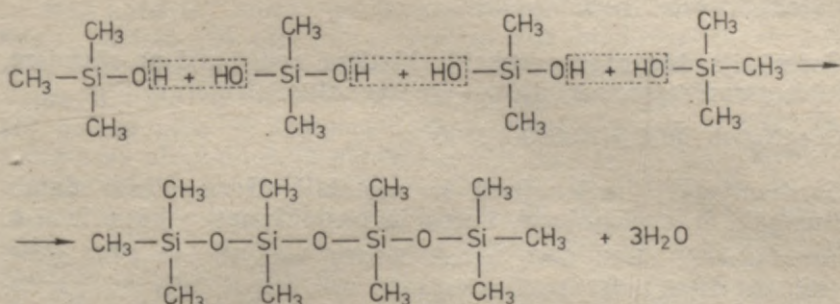
1936. gadā padomju zinātnieks K. Andrianovs izstrādāja lielmolekulāro silīcijorganisko savienojumu sintēzes metodi, pēc kuras tiek rūpnieciski iegūti vairāki produkti ar vērtīgām īpašībām.

K. Andrianovs sintezēja esterus no ortosilīciskābes $\text{Si}(\text{OH})_4$ atvasinājumiem, kuros viena, divas vai trīs hidroksilgrupas aizvietotas ar ogļūdeņražu radikāļiem, piemēram:



So esteru hidrolizē vajadzētu rasties atbilstošajiem hidroksilgrupu saturošajiem silīcija savienojumiem (silanolēm), taču tie tūlīt kondensējas, atšķeloties ūdens molekulām, un rodas polikondensāti. Piemēram, viela, kura rodas $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ un

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ maisījuma hidrolizē, var kondensēties pēc šādas shēmas:



Ja kondensācijas pakāpe ir neliela (iegūtās vielas molekulas satur ne vairāk kā desmit silīcija atomu), rodas šķidrums (polisiloksāni), kurus izmanto par ziežvielām (silikonem). To vērtīgās īpašības ir tikpat kā nemainīgā viskozitāte plašā temperatūru intervālā un ķīmiskā izturība. Salīdzinājumā ar parastajiem ziežmateriāliem, kuri ir piesātināto ogļūdeņražu maisījumi, silikonem ir izturīgākas pret augstu temperatūru iedarbību.

Ja kondensācijas pakāpe ir augstāka, rodas sveķveida vielas. Si—O saišu stiprības dēļ šādi sveķi ir ļoti izturīgi pret karsēšanu; tiem piemīt arī labas elektroizolācijas īpašības un tos izmanto elektrības vadu izolācijai tādās vietās, kas pakļautas augstu temperatūru iedarbībai. No silīcijorganiskajiem sveķiem iegūst kaučukveida materiālus, kuri saglabā elastīgumu plašā temperatūru intervālā ($-60 \dots +200^\circ\text{C}$) un nesadalās pat 300°C temperatūrā.

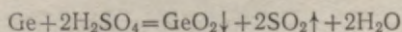
Silīcijorganiskos savienojumus izmanto, lai padarītu stiklu, pāru, audumu un celtniecības materiālus nesaslapināmus.

GERMĀNIJS, ALVA, SVINS

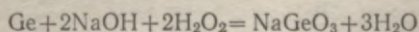
186. Germānijs. So elementu, kura eksistenci, pamatojoties uz periodisko likumu, 1871. gadā paredzēja D. Mendelejevs, 1886. gadā atklāja vācu ķīmiķis K. Vinklers (sk. 53. lpp.). Germānija (*germanium*) saturs Zemes garozā ir aptuveni 0,0007% (pēc masas). Ārkārtīgi reti sastopami minerāli, kuri satur germāniju kaut cik ievērojamā daudzumā. Germāniju parasti iegūst no krāsaino metālu rūdu pārstrādes blakusproduktiem, kā arī no dažu šķirņu ogļu pelniem.

Kompaktā stāvoklī germānijs ir sudrabainā krāsā un ārēji līdzīgs metālam. Istabas temperatūrā tas noturīgs pret gaisu, skābekļa, ūdens, sālsskābes un atšķaidītas sērskābes iedarbību.

Slāpekļskābe un koncentrēta sērskābe oksidē to par germānija (IV) oksīdu (it īpaši karsējot):



Germānijs ūdeņraža peroksīda klātienē reaģē arī ar sārmjiem, veidojot *germāniskābes* sāļus — *germanātus*, piemēram:



Germānija (II) savienojumi ir nestabili. Germānijam daudz raksturīgāki ir savienojumi, kuros tā oksidēšanas pakāpe ir +4.

Germānija (IV) oksīds GeO_2 ir balti kristāli, kuru blīvums 4,703 g/cm³. Tas labi šķīst ūdenī, turklāt šķīdums vada elektrisko strāvu. GeO_2 iegūst ar dažādām metodēm, piemēram, karsējot germāniju skābeklī vai oksidējot to ar koncentrētu slāpekļskābi.

Germānija (IV) oksīds ir amfotērs savienojums, kuram lielā pārsvarā ir skābes īpašības. Tādēļ tas viegli šķīst sārmos, veidojot germanātus.

Germānijūdeņraži. Iedarbojoties uz germānija (IV) hlorīdu GeCl_4 ar nātrija amalgamu ūdeņraža plūsmā vai arī sadalot ar skābēm germānija un magnija sakausējumu, var iegūt germānija (IV) hidrīdu GeH_4 . Tā ir bezkrāsaina gāze, kas analogi arsēnūdeņradim paaugstinātā temperatūrā sadalās, veidojot uz trauka sienām metālisku spoguli.

Iegūstot vienkāršāko germānijūdeņradi, rodas arī neliels daudzums tā homologu Ge_2H_6 un Ge_3H_8 .

Germānijam piemīt pusvadītāju īpašības un to galvenokārt arī izmanto par pusvadītāju. Germāniju, kuru lieto pusvadītāju ierīču izgatavošanai, ļoti rūpīgi attīra. To veic ar dažādām metodēm. Viena no svarīgākajām ļoti tīra germānija iegūšanas metodēm ir zonālā kausēšana (sk. 193. §). Lai attīrītajam germānijam piešķirtu nepieciešamās elektriskās īpašības, tam pievieno ārkārtīgi mazus daudzumus noteiktu piejaukumu. Par šādiem piejaukumiem izmanto periodiskās sistēmas piektās un trešās grupas elementus, piemēram, arsēnu, antimonu, alumīniju un galliju. Germānija pusvadītāju ierīces (taisngriežus, pastiprinātājus) plaši izmanto radiotehnikā un televīzijas tehnikā, radiolokācijas un skaitļošanas ierīcēs. No germānija izgatavo arī pretestības termometrus.

No germānija savienojumiem izmanto, piemēram, GeO_2 , kuru pievieno stiklam, lai palielinātu tā gaismas laušanas spēju un piešķirtu tam caurspīdīgumu spektra infrasarkanajā daļā.

187. Alva. Alva (*stannum*) nepieder pie izplatītiem metāliem (tās saturs Zemes garozā ir 0,04%), taču tā viegli izkausējama no rūdām. Tādēļ alva pazīstama cilvēkam sakausējuma (bronzas) veidā kopš seniem laikiem. Dabā alva parasti sastopama savienojuma SnO_2 — *alvas akmens* veidā, no kura iegūst alvu, reducējot SnO_2 ar ogli.

Brīvā stāvoklī alva ir sudrabbalts mīksts metāls. Saliecot alvas stienīti, dzirdams raksturīgs troksnis, kurš rodas, atsevišķiem kris-

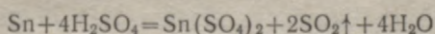
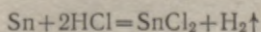
tāliem beržoties citam pret citu. Alva ir mīksta un stiepjama, tādēļ to viegli izveļmēt plānās loksnes, kuras sauc par alvas foliju jeb *staniolu*.

Bez parastās *baltās alvas*, kas kristalizējas tetragonālajā sistēmā, eksistē vēl cita alvas alotropiskā modifikācija — *pelēkā alva*, kura kristalizējas kubiskajā sistēmā un kurai ir mazāks blīvums. Baltā alva ir stabila temperatūrās, kas augstākas par 14°C, bet pelēkā alva — temperatūrās, kas zemākas par 14°C. Tādēļ, balto alvu atdzesējot, tā pārvēršas pelēkajā alvā. Tā kā ievērojami mainās vielas blīvums, metāls sairst pelēkā pulverī. Šī parādība nosaukta par alvas mēri. Visātrāk baltā alva pārvēršas pelēkajā alvā — 30°C temperatūrā. Šis process paātrinās pelēkās alvas kristālu aizmetņu klātienē.

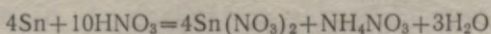
Alvas sakausējumus ar antimonu un varu izmanto gultņu izgatavošanai. Šiem sakausējumiem (alvas babītiem) piemīt ļoti labas antifriktīvas īpašības. Alvas sakausējumu ar svinu — lodmetālu plaši izmanto lodēšanai. Alva kā legējošais komponents ietilpst dažu vara sakausējumu sastāvā.

Gaisā istabas temperatūrā alva neoksidējas, bet, ja to karsē temperatūrās, kas augstākas par kušanas temperatūru, alva pakāpeniski pārvēršas alvas(IV) oksīdā SnO₂.

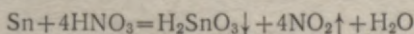
Udens uz alvu neiedarbojas. Atšķaidīta sālsskābe un sērskābe ar alvu reaģē ļoti lēni. Tas izskaidrojams ar ūdeņraža izdalīšanās virsspriegumu, kas raksturīgs šim metālam. Šo skābju koncentrēti šķīdumi, it īpaši karsējot, alvu šķīdina. Sālsskābē rodas alvas(II) hlorīds, bet sērskābē — alvas(IV) sulfāts:



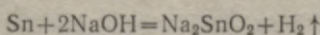
Ar slāpekļskābi alva reaģē jo intensīvāk, jo augstāka skābes koncentrācija un temperatūra. Atšķaidītā slāpekļskābē rodas šķīstošais alvas(II) nitrāts:



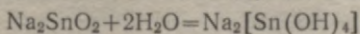
bet koncentrētā slāpekļskābē — alvas(IV) savienojumi, galvenokārt nešķīstošā *β-alvskābe*, kuras sastāvs aptuveni atbilst formulai H₂SnO₃:



Alva šķīst arī koncentrētos sārmu šķīdumos, veidojot stannaītu s — *alvpaskābes* H₂SnO₂ sāļus:



Šķīdumos stannīti pastāv hidratētā formā, t. i., veido hidroksostannaītu s, piemēram:

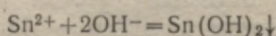


Gaisā alva pārklājas ar plānu oksīda plēvīti, kura aizsargā to no tālākas oksidēšanās. Tādēļ vidē, kurai nav spēcīga korodējoša iedarbība, alva ir ķīmiski stabils metāls. Aptuveni 40% no visas iegūtās alvas izlieto dzelzs alvošanai — baltā skārda iegūšanai, no kura izgatavo konservu kārbas. Tas izskaidrojams ar alvas ķīmisko izturību, kā arī ar to, ka alvu viegli uzklāt uz dzelzs izstrādājumiem un tās korozijas produkti nav kaitīgi.

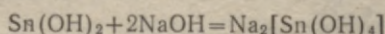
Alva veido stabilus savienojumus, kuros tās oksidēšanas pakāpe ir +2 un +4.

Alvas (II) savienojumi. *Alvas(II) oksīds* SnO ir tumšbrūna pulverveida viela, kura rodas, sadaloties alvas(II) hidroksīdam Sn(OH)₂ oglekļa dioksīda atmosfērā.

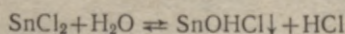
Alvas(II) hidroksīdu Sn(OH)₂ iegūst baltu nogulšņu veidā, iedarbojoties ar sārmiem uz alvas(II) sāļiem:



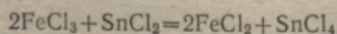
Alvas(II) hidroksīds ir amfotērs savienojums. Tas viegli šķīst gan skābēs, gan sārmos. Sn(OH)₂ šķīstot sārmos, rodas hidroksostannīti:



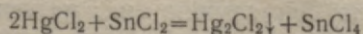
Alvas(II) hlorīds SnCl₂·2H₂O veido bezkrāsainus kristālus. Alvas(II) hlorīdu karsējot vai stipri atšķaidot ar ūdeni, tas daļēji hidrolizējas, veidojot bāziskā sāls nogulsnes:



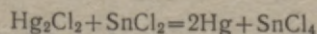
Alvas(II) hlorīds ir reducētājs. Piemēram, dzelzs(III) hlorīdu FeCl₃ tas reducē par dzelzs(II) hlorīdu FeCl₂:



Iedarbojoties ar alvas(II) hlorīdu uz dzīvsudraba(II) hlorīda (sublimāta) HgCl₂ šķīdumu, rodas baltas dzīvsudraba(I) hlorīda (kalomēla) Hg₂Cl₂ nogulsnes:



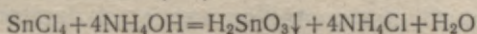
Alvas(II) hlorīda pārākumā reducēšana turpinās un rodas metāliskais dzīvsudrabs:



Alvas (IV) savienojumi. *Alvas(IV) oksīds* SnO₂ sastopams dabā. To var iegūt arī mākslīgi, sadedzinot alvu gaisā vai oksidējot to ar slāpekļskābi un izkarsējot iegūto produktu. Alvas(IV) oksīdu izmanto balto glazūru un emalju pagatavošanai.

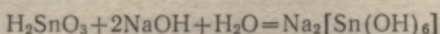
Alvas(IV) hidroksīdus sauc par alvskābēm, un tām pazīstamas divas modifikācijas: α-alvskābe un β-alvskābe.

α -alvskābi H_2SnO_3 var iegūt, iedarbojoties ar amonjaka šķīdumu uz alvas (IV) hlorīdu:



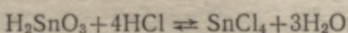
Baltās nogulsnes izžūstot pakāpeniski zaudē ūdeni un pārvēršas alvas (IV) oksīdā. Tādējādi noteikta sastāva skābi nav iespējams iegūt. Tāpēc iepriekš minētā α -alvskābes formula ir tikai vienkāršākā iespējamā alvskābes formula. Pareizāk būtu šīs skābes sastāvu izteikt ar formulu $m\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

α -alvskābe viegli šķīst sārmos, veidojot sāļus, kuri satur komplekso anjonu $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ un kurus sauc par h i d r o k s o s t a n n ā t i e m:



Nātrija hidroksostannāts izdalās no šķīdumiem kristālu veidā, kuru sastāvu var izteikt ar formulu $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Šo sāli izmanto par kodni krāsošanā, kā arī par zīda smadzinātāju. Zīda audumi, kuri pirms krāsošanas apstrādāti ar alvas savienojumu šķīdumiem, dažkārt satur līdz 50% alvas (pēc masas).

Skābes arī šķīdina α -alvskābi, veidojot alvas (IV) sāļus, piemēram:



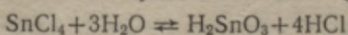
Sālsskābes pārākumā alvas (IV) hlorīds pievieno divas molekulas hlorūdeņraža, veidojot komplekso *heksahloroalvskābi* $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$. Šīs skābes amonija sāli $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ izmanto tāpat kā nātrija hidroksostannātu.

β -alvskābe rodas kā balta pulverveida viela, iedarbojoties uz alvu ar koncentrētu slāpekļskābi (sk. iepriekš). Tās sastāvs ir tikpat nenoteikts kā α -alvskābei. Atšķirībā no α -alvskābes tā nešķīst ne skābēs, ne sārmu šķīdumos. Taču, sakausējot to kopā ar sārmiem, var iegūt stannātu. α -alvskābe, ja to uzglabā saskarē ar šķīdumu, no kura tā izdalījusies, arī pakāpeniski pārvēršas β -alvskābē.

Alvas (IV) hlorīds SnCl_4 ir šķidrums, kura viršanas temperatūra $113,7^\circ\text{C}$ un kurš gaisā stipri kūp. Alvas (IV) hlorīds rodas, hloram iedarbojoties uz metālisko alvu vai alvas (II) hlorīdu. Rūpniecībā to iegūst, galvenokārt apstrādājot baltā skārda atkritumus (vecas konservu kārbas) ar hloru.

Alvas (IV) hlorīds šķīst ūdenī un to var izdalīt no šķīduma kristālhidrātu, piemēram, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ veidā.

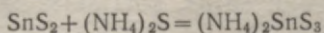
Ūdens šķīdumos, it īpaši atšķaidītos šķīdumos, alvas (IV) hlorīds hidrolizējas, hidrolīzes galaprodukts ir α -alvskābe:



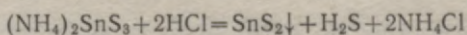
Alvas (IV) hidrīds SnH_4 ir bezkrāsaina, ļoti indīga gāze. Tas sašķīdinās -52°C temperatūrā, bet istabas temperatūrā pakāpeniski sadalās par alvu un ūdeņradi.

Alvas sulfīdi. Ja sērūdeņradi laiž alvas(II) hlorīda šķīdumā, rodas tumšbrūnas *alvas(II) sulfīda* SnS nogulsnes. No alvas(IV) hlorīda šķīduma analogos apstākļos var iegūt dzeltenas *alvas(IV) sulfīda* SnS₂ nogulsnes. SnS₂ var iegūt arī, karsejot alvas skaidiņas kopā ar sēru un amonija hlorīdu. Pēc šādas metodes iegūst SnS₂ zeltaini dzeltenu zviņu veidā. To sauc par vizuļzeltu un lieto koka izstrādājumu pārklāšanai.

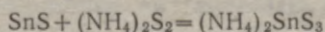
Alvas(IV) sulfīds šķīst sārnu metālu un amonija sulfīdu šķīdumos, veidojot viegli šķīstošos *tioalvskābes* H₂SnS₃ sāļus:



Tioalvskābe brīvā veidā nav iegūta. Iedarbojoties ar skābēm uz tās sāļiem (*tiostannātiem*), izdalās sērūdeņradis un atkal rodas alvas(IV) sulfīds:

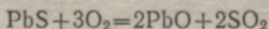


Alvas(II) sulfīds nešķīst sārnu metālu un amonija sulfīdos, taču tas šķīst amonija un sārnu metālu polisulfīdos, veidojot tiostannātus:



188. Svins. Svina (*plumbum*) saturs Zemes garozā ir 0,0016% (pēc masas). Vissvarīgākā rūda, no kuras iegūst svinu, ir *svina spīde* PbS.

Pirmā metalurģiskā operācija svina iegūšanai ir apdedzināšana, kurā svina(II) sulfīds pārvēršas oksīdā:



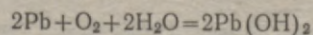
Svina(II) oksīdu kausē kopā ar koksu un iegūst melno svinu, kurš satur daudzu metālu piemaisījumus un tādēļ to attīra.

Svins ir zilganpelēks smags metāls. Tas ir ļoti miksts un to var griezt ar nazi.

Svinu ļoti plaši izmanto tehnikā. Visvairāk svina izlieto ka-beļu apvalku un akumulatoru plašu izgatavošanai. Sērskābes rūp-nīcās no svina izgatavo torņu apvalkus, aukstumiekārtu glodenes un citas svarīgas aparatūras daļas. Svinu lieto munīcijas un skrošu izgatavošanai. Tas ietilpst daudzu sakausējumu sastāvā, piemēram, sakausējumos, no kuriem izgatavo gultņus, tipogrāfijas sakausējumā (gartā) un lodmetālā. Svins labi absorbē γ staro-jumu, tādēļ to izmanto aizsardzībai pret γ starojumu darbos ar radioaktīvajām vielām.

Svinu izlieto arī tetraetilsvina ražošanai (sk. 445. lpp.).

Gaisā svins ātri pārklājas ar plānu oksīda kārtiņu, kas pasargā to no tālākas oksidēšanās. Ūdens pats par sevi uz svinu neiedarbojas, bet gaisa klātienē ūdens pakāpeniski noārda svinu, veidojoties svina(II) hidroksīdam:



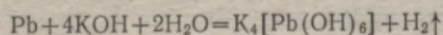
Taču, nonākot saskarē ar cietu ūdeni, svins pārklājas ar ne-šķīstošu sāļu (galvenokārt svina(II) sulfāta un svina(II) karbo-

nāta) aizsargkārtiņu, kas pasargā svinu no tālākas ūdens iedarbības un hidroksīda veidošanās.

Atšķaidīta sālsskābe un sērskābe uz svinu tikpat kā neiedarbojas. Tas izskaidrojams tādejādi, ka uz svina virsmas ir ievērojami liels ūdeņraža virsspriegums un svina(II) hlorīds un sulfāts ir mazšķīstoši (šie sāļi pārklāj šķīstošā metāla virsmu). Koncentrētā sērskābē (it īpaši karsējot) svins intensīvi šķīst, veidojot šķīstošo svina(II) hidrogēnsulfātu $Pb(HSO_4)_2$.

Slāpekļskābē svins šķīst viegli, pie tam atšķaidītā slāpekļskābē ātrāk nekā koncentrētā. Tas izskaidrojams tādejādi, ka korozijas produkta — svina(II) nitrāta šķīdība pazeminās, palielinoties skābes koncentrācijai. Samērā viegli svins šķīst etiķskābē, kas satur izšķīdinātu skābekli.

Svins šķīst arī sārmos, taču šķīšanas ātrums ir neliels. Intensīvāk šķīšana notiek karstos, atšķaidītos sārmu šķīdumos. Šķīšanas rezultātā rodas hidroksoplumbīti, piemēram:



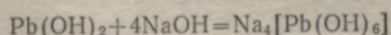
kālija
hidroksoplumbīts

Visi šķīstošie svina savienojumi ir indīgi.

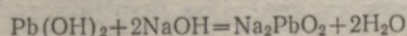
Svinam raksturīgas oksidēšanas pakāpes +2 un +4. Ievērojami vairāk ir svina savienojumu ar oksidēšanas pakāpi +2, un tie ir arī stabilāki.

Svina(II) savienojumi. *Svina(II) oksīds* PbO ir dzeltena pulverveida viela, kura rodas, karsējot izkausētu svinu gaisā. Ja svina(II) oksīdu karsē aptuveni $500^\circ C$ temperatūrā, tas kļūst sarkandzeltens, un šādu svina(II) oksīdu sauc par *gletu*. Svina(II) oksīdu izmanto akumulatora plašu šūnu piepildīšanai, kā arī dažu stikla šķirņu ražošanā. No PbO iegūst arī citus svina savienojumus.

Svina(II) hidroksīds $Pb(OH)_2$ rodas, iedarbojoties ar sārmjiem uz šķīstošajiem svina(II) sāļiem. $Pb(OH)_2$ piemīt amfotēras īpašības — tas šķīst skābēs, veidojot svina(II) sāļus, bet tā reakcijās ar sārmjiem rodas hidroksoplumbīti, piemēram,



Sakausējot $Pb(OH)_2$ kopā ar sārmjiem, rodas sāļi, kurus sauc par plumbītiem:



nātrijs
plumbīts

Svina(II) hlorīds $PbCl_2$ rodas baltu nogulšņu veidā, ja iedarbojas uz svina(II) sāļu šķīdumiem ar sālsskābi vai šķīstošajiem hlorīdiem. Svina hlorīds aukstā ūdenī šķīst maz, bet, temperatūru paaugstinot, tā šķīdība ūdenī stipri pieaug.

Svina(II) jodīds PbI_2 izdalās no svina(II) sāļu šķīdumiem dzeltenu nogulšņu veidā, ja tajos ievada jodidjonus. Aukstā ūdenī tas praktiski nešķīst, bet labi šķīst karstā ūdenī, veidojot bezkrāsainu šķīdumu. Šo šķīdumu atdzesējot, no tā izdalās zeltaini dzelteni svina(II) jodīda kristāli.

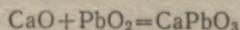
Svina(II) acetāts $Pb(CH_3COO)_2$ ir viens no nedaudzajiem labi šķīstošajiem svina sāļiem, kuru plaši izmanto laboratorijās. Svina(II) acetātam ir salda garša un to sauc arī par *svina cukuru*. To lieto audumu krāsošanā, kā arī citu svina savienojumu iegūšanai.

Svina(II) sulfāts $PbSO_4$ izdalās baltu nogulšņu veidā, ja svina(II) sāļu šķīdumiem pievieno sērskābi vai šķīstošos sulfātus. Ūdenī un atšķaidītās skābēs svina(II) sulfāts tikpat kā nešķīst, taču diezgan viegli šķīst koncentrētos sārmu šķīdumos, veidojot plumbītus. Arī koncentrēta sērskābe šķīdina svina(II) sulfātu, pārvēršot to hidrogēnsulfātā $Pb(HSO_4)_2$.

Svina(II) sulfīdu PbS iegūst melnu nogulšņu veidā, iedarbojoties ar sērūdeņradi uz svina(II) sāļiem. Tādēļ svina(II) sāls šķīdumā samērcēts papīrītis ātri nomelnē, ja gaisā ir pat niecīgs daudzums sērūdeņraža. Šo reakciju izmanto H_2S pierādīšanai.

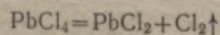
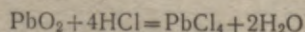
Svina(II) sāļiem atšķirībā no alvas(II) sāļiem nav raksturīgas reducētāju īpašības. Svina(II) savienojumi pārvēršas svina(IV) savienojumos tikai ļoti spēcīgu oksidētāju iedarbībā.

Svina(IV) savienojumi. *Svina(IV) oksīds* PbO_2 ir tumšbrūna pulverveida viela, kas rodas, iedarbojoties ar stipriem oksidētājiem uz svina(II) oksīdu vai sāļiem. Svina(IV) oksīds, tāpat kā alvas(IV) oksīds, ir amfotērs oksīds, kam pārsvarā piemīt skābes īpašības. Sāļus, kas atbilst brīvā veidā nepastāvošajai svīnskābei H_2PbO_3 , sauc par plumbātiem. Piemēram, sakausējot svina(IV) oksīdu ar kalcija oksīdu, iegūst kalcija plumbātu $CaPbO_3$:



Vairums plumbātu ūdenī nešķīst. Šķīstoši ir nātrija un kālija plumbāti; šķīdumā tie ir stipri hidrolizēti.

Svina(IV) oksīda bāziskās īpašības izpaužas, veidojoties ļoti nestabilajiem svina(IV) sāļiem. Tā, piemēram, iedarbojoties uz svina(IV) oksīdu ar sālsskābi, vispirms rodas *svina(IV) hlorīds* $PbCl_4$, no kura viegli atšķēļas hlors, un reakcijas rezultātā rodas svina(II) hlorīds $PbCl_2$:

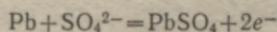


Visi svina(IV) savienojumi ir ļoti spēcīgi oksidētāji. Ķīmiskajā rūpniecībā par oksidētāju izmanto PbO_2 .

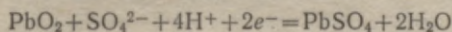
Pazīstami divi jauktie svina oksīdi — Pb_3O_4 un Pb_2O_3 . Tos var uzskatīt par svina(II) un svina(IV) oksīdu savienojumiem: $2PbO \cdot PbO_2$ (Pb_3O_4) un $PbO \cdot PbO_2$ (Pb_2O_3). Svina *minijs* Pb_3O_4 ir spilgti sarkana viela. No tā izgatavo krāsu, kuru lieto metālu aizsargāšanai pret koroziju.

189. Svina akumulators. Svina akumulators sastāv no perforētām svina platēm. Viena no tām piepildīta ar svina(IV) oksīdu, bet otra — ar porainu metālisko svinu. Plates iegremdētas 35...40% H_2SO_4 šķīdumā; šādas koncentrācijas sērskābei īpatnējā elektrovadītspēja ir maksimāla.

Akumulatoram strādājot — izlādējoties, tajā notiek oksidēšanās-reducēšanās reakcijas, kurās metāliskais svins oksidējas:



bet svina(IV) oksīds reducējas:

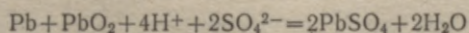


Elektronus, kurus oksidējoties atdod metāliskā svina atomi, reducējoties pievieno PbO_2 ; elektroni pārvietojas no viena elektroda uz otru pa ārējo ķēdi.

Tādējādi metāliskais svins svina akumulatorā ir anods un uzlādēts negatīvi, bet PbO_2 ir katods un uzlādēts pozitīvi.

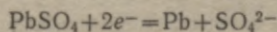
Iekšējā ķēdē (H_2SO_4 šķīdumā), akumulatoram strādājot, notiek jonu pārvietošanās. SO_4^{2-} joni virzās uz anodu, bet H^+ joni — uz katodu. Šis kustības virzienu nosaka elektriskais lauks, kas rodas pie elektrodiem norisošo procesu rezultātā: pie anoda tiek patērēti anjoni, bet pie katoda — katjoni. Kopumā šķīdums paliek elektroneitrāls.

Ja saskaita vienādojumus, kuros attēlota svina oksidēšanās un PbO_2 reducēšanās, iegūst summāro vienādojumu reakcijām, kuras notiek, izlādējoties svina akumulatoram:

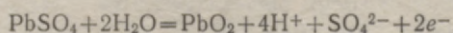


Uzlādēta svina akumulatora elektrodzinēj spēks ir aptuveni 2 V. Akumulatoram izlādējoties, tā katoda materiāls (PbO_2) un anoda materiāls (Pb) izlietojas; tiek izlietota arī sērskābe. Tādēļ spriegums uz akumulatora spailēm arvien samazinās. Kad tas kļūst zemāks par ekspluatācijā pieļaujamo spriegumu, akumulatoru no jauna uzlādē.

Lai akumulatoru uzlādētu, to pieslēdz ārējam līdzstrāvas avotam (plusu pie plusa un mīnusu pie mīnusa). Šajā gadījumā strāva caur akumulatoru plūst pretējā virzienā, nekā akumulatoram izlādējoties. Tā rezultātā pie elektrodiem notiek pretēji elektroķīmiskie procesi. Pie svina elektroda notiek reducēšanas process:

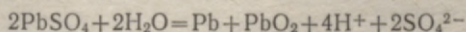


t. i., šis elektrods kļūst par katodu. Uz PbO_2 elektroda notiek oksidēšanas process:



tātad šis elektrods tagad ir anods. Joni šķīdumā virzās pretēji tam, kā tie pārvietojas, akumulatoram strādājot.

Saskaitot abus pēdējos vienādojumus, iegūstam akumulatora uzlādēšanas procesa vienādojumu:



Viegli pamanīt, ka šis process ir pretējs procesam, kas notiek, akumulatoram strādājot. Ākumulatoru uzlādējot, tajā atkal rodas vielas, kas nepieciešamas akumulatora darbībai.

XVI nodaļa

METĀLU VISPĀRĪGĀS ĪPAŠĪBAS. SAKAUSĒJUMI

Iepriekšējās nodaļās iepazīnāties ar nemetālu īpašībām, kā arī apskatījām dažus elementus, kas pieder pie metāliem. Pirms sākam aplūkot pārējos metālus pa periodiskās sistēmas grupām, iepazīsimies ar metālu vispārīgajām īpašībām un ar to iegūšanas metodēm, pēc kurām tos iegūst no dabā sastopamiem savienojumiem.

190. Metālu fizikālās un ķīmiskās īpašības. Metālu, dielektriķu un pusvadītāju elektronstruktūra. Metāliem piemīt vairākas kopīgas īpašības. Pie metālu kopīgajām fizikālajām īpašībām pieder liela elektrovadītspēja, laba siltumvadītspēja un *plastiskums*, t. i., spēja nesagrūstot deformēties gan parastajā temperatūrā, gan paaugstinātā temperatūrā. Metālu plastiskumam ir ļoti liela praktiska nozīme. Tieši šī īpašība ir pamatā tam, ka metālus var kalt, velmēt, izstiept stieplē (vilkt) un štancēt. Metāli ir necaurspīdīgi un tiem piemīt arī metāliskais spīdums*, tāpēc tie labi atstaro gaismu.

30. tabulā dota dažu metālu īpatnējā elektriskā pretestība un siltumvadītspēja. Salīdzinājumam tajā norādīti atbilstošie dati arī par diviem nemetāliem.

30. tabula

Dažu vienkāršu vielu īpatnējā elektriskā pretestība ρ un siltumvadītspējas koeficients λ 20 °C temperatūrā

Viela	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	λ ($\text{J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$)	Viela	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	λ ($\text{J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$)
Alumīnijs	$2,66 \cdot 10^{-6}$	2,26	Svins	$20,6 \cdot 10^{-6}$	0,347
Dzelzs	$9,71 \cdot 10^{-6}$	0,732	Varš	$1,61 \cdot 10^{-6}$	3,85
Niķelis	$6,84 \cdot 10^{-6}$	0,586	Sērs	$\sim 10^{23}$	0,0025
Sudrabs	$1,59 \cdot 10^{-6}$	4,586	Jods	$\sim 10^{15}$

Ķīmiskajā ziņā visiem metāliem raksturīga spēja samērā viegli atdot valences elektronus. Tāpēc tie var veidot pozitīvi lādētus jonus un tiem savienojumos ir tikai pozitīva oksidēšanas pakāpe. Daudziem metāliem, piemēram, dzelzij, hromam un mangānam, dažādos savienojumos ir atšķirīgas oksidēšanas pakāpes, taču tās

* Sīkdispersā stāvoklī metāliem parasti ir melna krāsa un nav metāliskā spīduma.

vienmēr ir pozitīvas. Tāpēc metāli brīvā veidā ir reducētāji. Dažādiem metāliem reducēšanas spēja nav vienāda. Reakcijās, kas norisinās ūdens šķīdumos, reducēšanas spēju nosaka metāla vieta spriegumu rindā un tā jonu koncentrācija (aktivitāte) šķīdumā.

Metālu kopīgo fizikālo un ķīmisko īpašību pamatā ir to atomu līdzīgā uzbūve, kā arī metālu kristālrežģu veids.

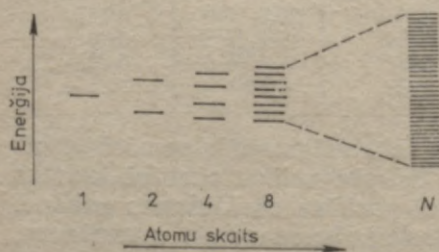
Metālu atomu kopīga īpatnība ir to lielie izmēri salīdzinājumā ar nemetālu atomu izmēriem (sk. 33. §). Ārējie elektroni metālu atomos atrodas diezgan tālu no atoma kodola un ar to saistīti samērā vāji — metālu atomiem raksturīgs zems jonizācijas potenciāls (sk. 34. §, 5. un 6. tab.) un to elektrontieksme tuva nullei vai ir negatīva. Tieši tāpēc metāli viegli atdod valences elektronus — ir reducētāji, bet elektronus pievienot nespēj — tiem nav oksidējošu īpašību.

Noskaidrosim, kādas uzbūves īpatnības raksturīgas metāliem kristāliskā stāvoklī. Kā jau minēts, metāliem piemīt laba elektrovadītspēja un elektrisko strāvu metālos rada elektroni. Tas norāda, ka metālos atrodas brīvi elektroni, kas spēj pārvietoties kristālā pat vāja elektriskā lauka iedarbībā. Turpretī nemetāli kristāliskā stāvoklī parasti ir dielektriķi, un tātad tajos nav brīvu elektronu. Šo atšķirību cēloni var izskaidrot, pamatojoties uz molekulāro orbitāļu metodi (*MO* metodi).

Kā jau norādīts 45. paragrāfā, iedarbojoties diviem vienādiem atomiem, divu enerģētiskā ziņā līdzvērtīgu sākotnējo atomāro orbitāļu vietā izveidojas divas molekulārās orbitāles, kas atbilst dažādiem enerģijas līmeņiem (sk. 45. att.). Ja mijiedarbojas trīs atomi, pie tam to valences orbitāles ievērojami pārklājas, tad rodas nevis divas, bet trīs molekulārās orbitāles, kuras vienādā mērā pieder visiem trim atomiem (delokalizētās orbitāles) un kurām raksturīgas trīs atšķirīgas enerģijas vērtības. Pakāpeniski palielinoties mijiedarbojošos atomu skaitam, līdz ar katru jaunu atomu veidojas vēl viens enerģijas līmenis un molekulārās orbitāles vēl vairāk delokalizējas (t. i., tās attiecas uz lielāku skaitu atomu); kopējais enerģijas līmeņu skaits ir vienāds ar mij-

iedarbojošos atomu skaitu. Šāda procesa shēma parādīta 135. attēlā.

Kā redzams no šīs shēmas, palielinoties atomu skaitam, palielinās atļauto enerģētisko stāvokļu skaits, bet attālumi starp blakus esošiem enerģijas līmeņiem samazinās. Ja mijiedarbojošos atomu skaits ir neliels, tad elektrona pārejai no kaut kāda enerģijas līmeņa uz nākamo augstāko enerģijas



135. att. Enerģijas līmeņu veidošanās, palielinoties mijiedarbojošos atomu skaitam (shēma).

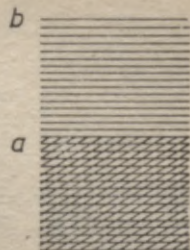
līmeni nepieciešams samērā liels enerģijas patēriņš. Ja turpretī atomu skaits N ir liels (makroskopiskā kristālā N kārta atbilst Avogadro skaitļa kārtai), blakus esošie enerģijas līmeņi tik maz atšķiras, ka izveidojas praktiski nepārtraukta enerģijas zona, un elektrona pārejai uz nākamo augstāko enerģijas līmeni nepieciešams ļoti niecīgs enerģijas daudzums. Ja šādu tuvāko līmeni neaizņem elektroni, tad iepriekšējā līmenī esošais elektrons ir «brīvs» — orbitāļu delokalizācijas dēļ tas var pārvietoties kristālā pat ļoti vājas enerģētiskas iedarbības rezultātā.

Enerģijas zonu veidojošās molekulārās orbitāles aizpildās ar elektroniem, pakāpeniski palielinoties enerģijai. Turklāt atbilstoši Pauli principam katrā MO var izvietoties pa diviem elektroniem.

Jebkura sārma metāla, piemēram, kālija, kristālā atomu iekšējo elektronu čaulu atomārās orbitāles praktiski nepārklājas. Var uzskatīt, ka šajā gadījumā nepārtraukta enerģijas zona izveidojas tikai no atomu ārējās elektronu čaulas orbitālēm un to aizpilda šīs čaulas elektroni. Kristālā, kurā ir N atomu, no ārējās čaulas sākotnējām atomārajām s orbitālēm izveidojas enerģijas zona, kas sastāv no N līmeņiem. Šajā zonā novietojas sārma metāla atomu N ārējie s elektroni, kuri aizpilda $N/2$ enerģijas līmeņus (pa diviem elektroniem katrā līmenī). So ar valences elektroniem aizpildīto enerģijas līmeņu kopumu sauc par valences zonu. Apskatītajā gadījumā valences zonā ietilpst tikai puse no esošajiem enerģijas līmeņiem. Pārējie līmeņi nav aizpildīti, un tie veido vadītspējas zonu (136. att.). Tādējādi augstāko aizpildīto enerģijas līmeņu tiešā tuvumā atrodas brīvi enerģijas līmeņi, uz kuriem elektroni var pāriet elektriskā lauka iedarbībā. Līdz ar to rodas iespēja elektroniem pārnest elektrisko strāvu — tā metālam izveidojas elektrovadītspēja.

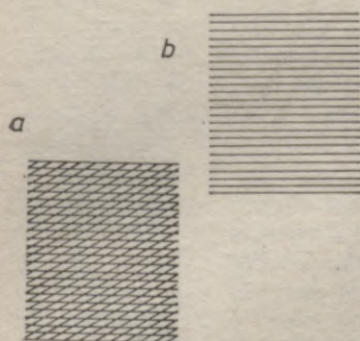
Otrās grupas galvenās apakšgrupas metāla (piemēram, kālija) kristālā no atomu ārējās čaulas sākotnējām atomārajām s orbitālēm arī veidojas zona, kas sastāv no N līmeņiem. Taču šajā zonā jāizvietojas $2N$ elektroniem, jo katram atomam ir divi ārējie s elektroni. Tādējādi visi šīs zonas līmeņi ir pilnīgi aizpildīti. Taču metāla atomu mijiedarbības rezultātā pārklājas ne tikai ārējās s orbitāles, bet arī ārējās p orbitāles. Tāpēc arī izveidojas nepārtraukta enerģijas zona, kas nav pilnīgi aizpildīta ar elektroniem. Turklāt zonas, ko veido s un p orbitāles, pārklājas (137. att.), tādējādi arī šajā gadījumā vadītspējas zona, kurā ir brīvi enerģijas līmeņi, tieši piekļaujas valences zonai. Tātad aplūkotajam kristālam arī piemīt laba elektrovadītspēja.

136. un 137. attēlā parādīta krasa robeža starp valences zonu un vadītspējas zonu. Istenībā šī robeža ir izplūdusi —



136. att. Enerģijas līmeņu aizpildīšanās ar elektroniem sārma metāla kristālā (shēma):

a — aizpildītie enerģijas līmeņi (valences zona);
 b — neaizpildītie enerģijas līmeņi (vadītspējas zona).



137. att. Energijas līmeņu aizpildīšanās ar elektroniem otrās grupas galvenās apakšgrupas metāla kristālā (shēma):

a — valences zona, kas veidota no sākotnējām *s* orbitālēm; *b* — vadītspējas zona, kas veidota no sākotnējām ārējām *p* orbitālēm.

siltumkustības dēļ elektroni var pāriet no valences zonas augšējiem līmeņiem uz vadītspējas zonas apakšējiem līmeņiem. Šo elektronu spēja brīvi pārvietoties kristālā un pārņemt enerģiju no tā vienas daļas (siltākās) uz citu (aukstāku) ir metālu labās siltumvadītspējas cēlonis. Tādējādi gan metālu elektrovadītspējas, gan siltumvadītspējas pamatā ir elektronu brīva pārvietošanās vadītspējas zonā. Tieši tāpēc lielākajai daļai metālu novērojama savstarpēja atbilstība starp elektrovadītspējas un siltumvadītspējas vērtībām. Tā, piemēram, labākajiem elektrības vadītājiem — sudrabam un varam piemīt arī augstākā siltumvadītspēja (sk. 30. tab.).

Metālu atomu svārstības ap to līdzsvara stāvokļiem kristālrežģī karšējot kļūst arvien intensīvākas. Tas apgrūtina elektronu kustību. Tāpēc, temperatūrai paaugstinoties, metālu elektriskā pretestība palielinās.

Aplūkotā cietu metālu elektronstruktūra rāda, ka valences elektroni, kuri veido ķīmisko saiti, pieder ne tikai diviem vai vairākiem noteiktiem atomiem, bet visam metāla kristālam. Turklāt valences elektroni var brīvi pārvietoties pa visu kristāla tilpumu. Šādu ķīmisko saiti sauc par metālisko saiti, bet «brīvo» elektronu kopumu metālā — par elektronu gāzi. Metāliskā saite raksturīga metāliem, to sakausējumiem un intermetāliskajiem savienojumiem (sk. 520. lpp.).

Arī metālu plastiskums izskaidrojams ar metāliskās saites specifiskajām īpašībām. Mehāniski iedarbojoties uz cietu ķermeni, tā kristālrežģa atsevišķi slāņi nobīdās cits attiecībā pret citu. Tā rezultātā kristālos, kuros ir atomu režģi, pārtrūkst kovalentās saites starp atomiem, kas atrodas dažādos slāņos, un kristāls sagrūst. Jonu kristālos savstarpēji nobīdoties slāņiem, katrā ziņā vienmēr izveidojas tāds stāvoklis, kad blakus atrodas joni, kuru lādiņu zīmes ir vienādas. Tad rodas elektrostatiskie atgrūšanās spēki un kristāls sagrūst. Metālos, nobīdoties atsevišķiem tā kristālrežģa slāņiem, elektronu gāzē, kura savstarpēji saista metāla atomus, notiek neliela pārgrupēšanās, taču ķīmiskās saites nepārtrūkst — metāls deformējas, bet nesagrūst.

Atšķirībā no metāliem vienkāršu vielu kristāliem, kurus veido nemetāli, parasti nepiemīt kaut cik ievērojama elektronu vadītspēja (sk. 30. tab.) — nemetāli ir dielektriķi (izolatori). Lai gan



138. att. Enerģijas zonu izvietojums metālā, izolatorā un pusvadītājā (shēma):
 a — valences zona; b — vadītspējas zona.

arī šajā gadījumā iespējama nepārtrauktu enerģijas zonu veidošanās, taču tad vadītspējas zonu no valences zonas atdala aizliegtā zona, t. i., ievērojami liela enerģētiskā diference ΔE (138. att., dielektriķis). Siltumkustības enerģija vai vāja elektriskā lauka enerģija nav pietiekama, lai tās ietekmē elektroni pārvarētu šo attālumu, un elektroni no valences zonas nepāriet vadītspējas zonā. Tādējādi dielektriķos elektroni nevar brīvi pārvietoties kristālā, tāpēc dielektriķi neveda elektrisko strāvu.

Specifiskas īpašības piemīt pusvadītājiem, kuri atšķiras kā no metāliem, tā arī no dielektriķiem. Zemās temperatūrās pusvadītāju elektriskā pretestība ir stipri liela un šajos apstākļos tie uzrāda dielektriķu īpašības. Turpretī sildot vai apgaismojot pusvadītāju elektrovadītspēja krasi pieaug un var sasniegt vērtības, kas salīdzināmas ar metālu elektrovadītspēju.

Pusvadītāju elektrisko īpašību atkarība no temperatūras un apgaismojuma izskaidrojama ar to kristālu elektronstruktūru. Pusvadītājiem, tāpat kā dielektriķiem, valences zonu no vadītspējas zonas atdala aizliegtā zona (138. att., pusvadītājs). Tomēr pusvadītājiem aizliegtās zonas platums ΔE nav liels. Tāpēc starojuma enerģijas kvantu iedarbības vai sildīšanas rezultātā elektroni, kas aizpilda valences zonas augstākos līmeņus, var pāriet vadītspējas zonā un pusvadītāja elektrovadītspēja palielinās. Paaugstinoties temperatūrai vai pastiprinoties apgaismojumam, pieaug elektronu skaits, kuri pāriet vadītspējas zonā. Atbilstoši tam palielinās arī pusvadītāja elektrovadītspēja.

Elektroniem pārejot vadītspējas zonā, valences zonā izveidojas ar elektroniem daļēji aizpildīti enerģijas līmeņi — vakances jeb «caurumi». Elektriskajā laukā šādi caurumi izturas kā pozitīvi elektriskie lādiņi. Tāpēc strāvas pārnesanu pusvadītājos var realizēt gan vadītspējas zonas elektroni (n vadītspēja; no latīņu valodas vārda *negative* — negatīvs), gan arī valences zonas caurumi (p vadītspēja; no latīņu valodas vārda *positive* — pozitīvs).

191. **Metālu kristāliskā uzbūve.** Metālu kristālisko uzbūvi pēta ar dažādām metodēm. Šīs metodes var iedalīt divās grupās. Pie pirmās grupas pieder kristālu iekšējās uzbūves izpētes metodes, pie otrās grupas — to ārējās formas izpētes metodes.

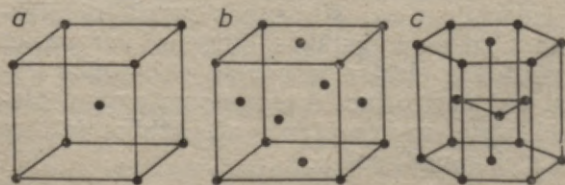
Kristālu iekšējo uzbūvi galvenokārt pēta, izmantojot rentgenstruktūranalīzi (sk. 50. §). Pamatojoties uz tajā iegūtajiem datiem, visiem metāliem noteikti kristālrežģu tipi un parametri.

Metāliem var būt dažādu tipu kristālrežģi. Tomēr vairumam metālu raksturīgi triju tipu kristālrežģi: tilpumā centrēts kubisks režģis (Li, Na, K, V, Cr, Fe*, Pb, W u. c.), skaldnēs centrēts kubisks režģis (Al, Ca, Fe**, Ni, Cu, Ag, Au u. c.) un heksagonāls režģis (Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn u. c.). 139. attēlā parādītas šo tipu kristālrežģu elementāršūnas (sk. 50. §).

Kristālu izmērus, formu un savstarpējo izvietojumu metālos pēta ar metalogrāfiskajām metodēm. Šajā ziņā vispilnīgāko metāla struktūras novērtējumu var iegūt metāla slīpējuma mikroskopiskajā analīzē. No pētāmā metāla izgriež paraugu un tā plakni noslīpē, pulē un kodina ar speciālu šķīdumu (kodinātāju). Kodināšanas procesā atsedzas parauga struktūra, kuru apskata vai fotografē, izmantojot metalogrāfisko mikroskopu.

Metālu kristāliem parasti ir nelieli izmēri. Tāpēc jebkurš metāla izstrādājums sastāv no liela skaita kristālu. Tādu struktūru sauc par polikristālisku struktūru. Metālam kristalizējoties, no kausējuma augošie kristāli traucē cits citam izveidot pareizu (regulāru) formu. Tāpēc polikristāliska ķermeņa kristāliem nav regulāra forma un tos atšķirībā no regulāri veidotiem kristāliem sauc par kristalītiem jeb graudiem. Graudi savstarpēji atšķiras ar kristālrežģu telpisko orientāciju (140. att.).

Kodinot slīpējumu, graudu robežas izkodinās spēcīgāk — tās padziļinās. Gaisma, kritot uz tām, izkliedējas — un mikroskopa redzeslaukā graudu robežas šķiet tumšākas, bet paši graudi — gaišāki (141. att.).



139. att. Metālu kristālrežģu galvenie tipi (shēma):
a — tilpumā centrēts kubisks režģis; *b* — skaldnēs centrēts kubisks režģis; *c* — heksagonāls režģis.

* Temperatūrās līdz 911 °C un no 1392 °C līdz kušanas temperatūrai.

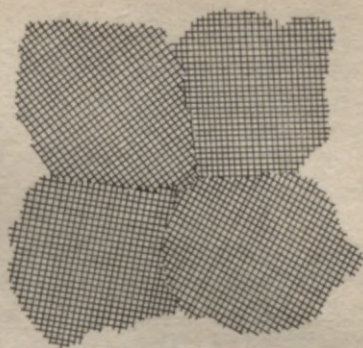
** Temperatūrās no 911 līdz 1392 °C.

Pēc speciālām metodēm iegūst metālu gabalus, kas būtībā ir viens kristāls — monokristāls. Metālu monokristālus un nemetālu monokristālus izgatavo, lai veiktu zinātniskus pētījumus, kā arī atsevišķu tehnikas nozaru (pusvadītāju tehnikas, lāzeru tehnikas u. c.) vajadzībām.

Metāla grauda struktūra nav stingri regulāra. Metāliem, tāpat kā visiem reāliem kristāliem (sk. 51. §), piemīt struktūras defekti. Turklāt daudzas metālu īpašības ir stipri atkarīgas no metāla defektu rakstura un daudzuma. Tā, piemēram, difūzijas procesos svarīga nozīme ir vakancēm. Difūzijas procesi norisinās, piemēram, piesātinot sakarsēta metāla izstrādājuma virsmu ar citiem elementiem, lai aizsargātu to pret koroziju vai lai piešķirtu tai lielāku cietību. Cits elements metāla iekšienē var iekļūt galvenokārt tajās vietās, kur atrodas vakances. Temperatūrai paaugstinoties, vakancu skaits palielinās. Tas ir viens no iemesliem, kura dēļ difūzijas process paātrinās.

Dažas metālu mehāniskās īpašības ir atkarīgas no dislokāciju skaita un no to spējas pārvietoties metālā. Tā, piemēram, liels metālu plastiskums izskaidrojams ar dislokāciju pārvietošanos.

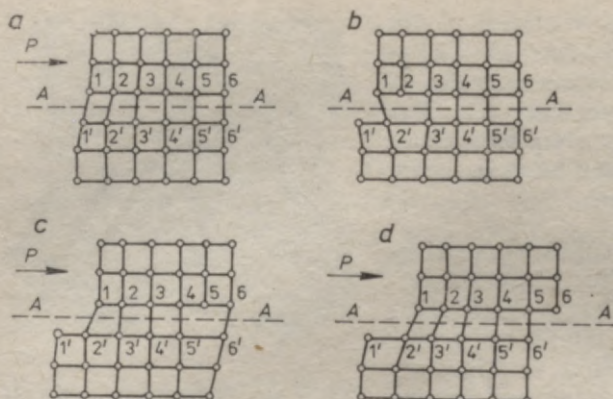
Plastiskā nobīde metāla kristālā shematiski parādīta 142. attēlā. Ārējs spēks P vispirms izraisa atomu vertikālo rindu 1, 2 un 3 nelielu nobīdi (142. att. a).



140. att. Kristālrežģu dažāda orientācija polikristāliskā ķermenī (shēma).



141. att. Metāla mikrostruktūra (palielinājums — 100 reižu).



142. att. Dislokāciju veidošanās plastiskās nobīdes procesā (shēma).

Spēkam P palielinoties, šī nobīde palielinās un atomu rinda 1 (virs slīdēšanas plaknes AA') pārslid neitrālajam stāvoklim starp $1'$ un $2'$. Līdz ar to rinda 2 pārvēršas par lieku plakni un veido dislokāciju (142. att. b), kas jau tika parādīta 62. attēlā. Izveidojoties dislokācijai, kristālrežģis tiek izkropļots slīdēšanas plaknes abās pusēs. Tāpēc pat neliela spēka P iedarbībā atomu vertikālās rindas virs slīdēšanas plaknes nobīdās — dislokācija līdzīgi kā stafete pakāpeniski pāriet uz rindām 3, 4 un tālāk.

Kaut kādā momentā izveidojas tāds stāvoklis, kā parādīts 142. attēlā c. Galarezultātā dislokācija iziet ārpus plaknes un izzūd, kā redzams 142. attēlā d.

Tādējādi plastiskā nobīde reālā metālā norisinās, nevis vienlaikus nobīdoties visai atomu plaknei, jo šajā procesā būtu jāpatērē liels enerģijas daudzums, bet gan pārvietojoties dislokācijām gar slīdēšanas plakni.

Metālu kristāli, kuros nav dislokāciju, ir ļoti izturīgi. Tādi kristāli ir īpašos apstākļos izaudzētie pavedienveida kristāli. To izturība daudz reižu pārsniedz atbilstošā metāla parasto kristālu paraugu izturību un tuva teorētiskajai vērtībai, kas aprēķināta tādām metāla kristālrežģim, kuram nav struktūras defektu.

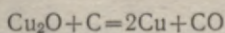
Metāla izturība palielinās arī tad, ja metālā izveidojas ļoti liels skaits dažādi orientētu dislokāciju, jo šādā gadījumā metāla kristāliskā struktūra tiek stipri izkropļota un dislokāciju pārvietošanās ir apgrūtināta. Ar to izskaidrojama uzkalde — metāla izturības palielināšana plastiskās deformācijas rezultātā. Ja stipri deformētu metālu karsē, tā struktūras defekti, kurus izraisījušas nobīdes, pakāpeniski izzūd — un metāls atgūst struktūras ziņā stabilāku stāvokli, tā plastiskums palielinās, bet cietība un izturība — pazeminās.

192. Metālu iegūšana no rūdām. Vairums metālu dabā atrodas savienojumos ar citiem elementiem. Tikai daži metāli sastopami brīvā veidā; tad tos sauc par tīrradņiem. Zelts un platīns sastopami gandrīz vienīgi tīrradņu veidā, turpretī sudrabs un varš tīrradņu veidā sastopami tikai retumis. Reizēm tīrradņu veidā sastopams arī dzīvsudrabs un daži citi metāli.

Zeltu un platīnu iegūst, vai nu mehāniski atdalot (piemēram, skalojot ar ūdeni) tos no iežiem, kuros tie atrodas, vai arī šķīdinot tos no šiem iežiem ar dažādiem reaģentiem un pēc tam tos savukārt izdalot no iegūtā šķīduma. Visus pārējos metālus iegūst, ķīmiski pārstrādājot to dabā sastopamos savienojumus.

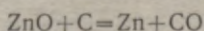
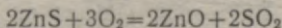
Minerālus un iežus, kuri satur metālu savienojumus un kuri ir izmantojami šo metālu iegūšanai rūpniecībā, sauc par rūdām. Svarīgāko rūdu sastāvā ietilpst metālu oksīdi, sulfīdi un karbonāti. Metālu iegūšanu no rūdām realizē metalurģija — viena no vissenākajām ķīmiskās rūpniecības nozarēm. Metalurģiskos procesus, kas norisinās augstās temperatūrās, sauc par pirometalurģiskajiem procesiem. Pirometalurģijas procesos iegūst, piemēram, čugunu un tēraudu.

Svarīgākā metode metālu iegūšanā no rūdām pamatojas uz metālu oksīdu reducēšanu ar ogli vai ar oglekļa(II) oksīdu CO. Ja, piemēram, sarkano vara rūdu Cu_2O samaisa ar ogli un karsē, tad ogle, reducējot varu, pārvēršas par oglekļa(II) oksīdu, bet varš izdalās izkausētā veidā:



Čugunu iegūst, reducējot dzelzsrūdas ar oglekļa(II) oksīdu.

Pārstrādājot sulfīdu rūdas, vispirms sulfīdus pārvērš oksīdos, rūdas apdedzinot speciālās krāsnīs, bet pēc tam iegūtos oksīdus reducē ar ogli. Piemērs:



Metālu ieguvē vēl bez pirometalurģiskajām metodēm lieto arī hidrometalurģiskās metodes. Pēc šīm metodēm metālus izdala no rūdām, izmantojot dažādu reaģentu ūdens šķīdumus. Tādējādi vispirms iegūst metālu savienojumu šķīdumus, no kuriem pēc tam izdala metālus. Pēc hidrometalurģijas metodes iegūst, piemēram, zeltu (sk. 202. §).

Parasti rūdas veido vairāku minerālu kopums. Minerālus, kas satur iegūstamo metālu, sauc par rūdu minerāliem, bet pārējos minerālus — par tukšajiem iežiem. Tukšie ieži visbiežāk sastāv no smiltīm, māla vai kaļķakmens, kuri grūti kūst. Lai atvieglotu metāla izkausēšanu, rūdai piejauc īpašas vielas — kušņus. Kušņi ar tukšajos iežos esošajām vielām veido viegli kūstošus savienojumus — sārņus, kuri parasti uzkrājas virs izkausētā metāla un tiek aizvadīti. Ja tukšos iežus veido kaļķakmens, tad par kušņiem izmanto smiltis. Rūdām, kuru sastāvā ir daudz smilšu, par kušņiem izmanto kaļķakmeni. Abos gadījumos kā sārņi rodas kalcija silikāts, jo smiltis galvenokārt sastāv no silīcija dioksīda.

Daudzās rūdās tukšie ieži ietilpst tādā daudzumā, ka metāla tieša kausēšana no šīm rūdām nav ekonomiski izdevīga. Šādas

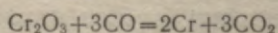
rūdas iepriekš bagātina — no tām atdala daļu tukšo iežu. Iegūtajā koncentrātā rūdas minerāla saturs ir palielinājies. Rūdu bagātināšanai izmanto vairākas metodes. Visvairāk izmanto flotācijas, gravitācijas un magnētisko metodi.

Flotācijas metode pamatojas uz to, ka dažādu minerālu virsmu ūdens slapina dažādi. Sīki sasmalcinātu rūdu apstrādā ar ūdeni, kuram pievienots neliels daudzums flotācijas reaģenta, kas pastiprina atšķirību, kāda slapināšanas ziņā piemīt rūdas minerāla un tukšo iežu daļiņām. Cauri šim maisījumam laiž spēcīgu gaisa strūklu. Šajā procesā gaisa pūslīši pielīp pie tiem minerāla graudiņiem, kuri sliktāk slapinās. Šie minerāli kopā ar gaisa pūslīšiem uzpeld virspusē. Līdz ar to rūda atdalās no tukšajiem iežiem.

Gravitācijas metode rūdu bagātināšanā pamatojas uz minerālu atšķirīgo blīvumu, no kura atkarīgs ātrums, ar kādu minerāla graudiņi krīt uz leju šķidrumā.

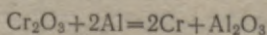
Magnētiskā metode ir minerālu atdalīšana, pamatojoties uz to magnētiskajām īpašībām.

Tomēr visus metālus nevar iegūt, reducējot to oksīdus ar ogli vai CO. Aprēķināsim, piemēram, hroma reducēšanas reakcijas Gibbsa standartenerģiju:



Izmantojot 8. tabulu (sk. 193. lpp.), atrod, ka $\Delta G^\circ_{\text{raš Cr}_2\text{O}_3} = -1046,8$ kJ/mol, $\Delta G^\circ_{\text{raš CO}_2} = -394,6$ kJ/mol, $\Delta G^\circ_{\text{raš CO}} = -137,2$ kJ/mol. Tad var aprēķināt, ka $\Delta G^\circ = 3(-394,6) - [-1046,8 + 3(-137,2)] = 274,6$ kJ. Iegūtā vērtība ir pozitīvs skaitlis. Tas norāda, ka 25°C temperatūrā un reaģējošo vielu standarta koncentrācijās reakcija nenoris vēlamajā virzienā. Ja ΔG° ir pozitīvs un pēc absolūtās vērtības liels, tad tas nozīmē, ka reakcija nenoris metāla reducēšanās virzienā ne standartapstākļos, ne arī temperatūrās un koncentrācijās, kas stipri atšķiras no attiecīgajām standartvērtībām.

Tiem metāliem, kurus nevar reducēt ne ar ogli, ne ar oglekļa(II) oksīdu, izmanto spēcīgākus reducētājus — ūdeņradi, magniju, alumīniju vai silīciju. Metāla reducēšanu no tā oksīda, izmantojot citu metālu, sauc par metalotermiju. Ja par reducētāju lieto, piemēram, alumīniju, tad šo metāla reducēšanas procesu sauc par aluminotermiju. Tādus metālus kā, piemēram, hromu un mangānu, galvenokārt iegūst aluminotermijas procesā vai arī, par reducētāju izmantojot silīciju. Ja aprēķina ΔG° reakcijai



tad iegūst negatīvu vērtību (−529,9 kJ). Tas norāda, ka hroma reducēšana ar alumīniju var norisināties patvaļīgi.

Visbeidzot, metālus (alumīniju, magniju u. c.), kuru oksīdi ir ļoti stabili, iegūst elektrolīzes procesā (sk. 103. §).

193. Ļoti tīru metālu iegūšana. Pēdējo gadu desmitu laikā sakarā ar jaunu tehnikas nozaru attīstību pastiprinās pieprasījums pēc metāliem, kuriem ir ļoti augsta tīrības pakāpe. Tā, piemēram, lai bez kļūmēm darbotos kodolreaktors, «bīstamo» piemaisījumu (bors, kadmijs u. c.) saturs skaldāmajos materiālos nedrīkst pārsniegt procenta miljonās daļas. Tīrs cirkonijs — viens no labākajiem konstrukciju materiāliem, kas nepieciešams atomreaktoru būvē, kļūst pilnīgi nederīgs šim nolūkam, ja tajā atrodas pat tikai ļoti niecīgi hafnija piemaisījumi. Germānijā, ko izmanto par pusvadītāju, pieļaujams ne vairāk par vienu atomu fosfora, arsēna vai antimona uz desmit miljoniem germānija atomu. Karstumizturīgos sakausējumos, ko plaši izmanto, piemēram, raķešu būvē, pilnīgi nemaz nav pieļaujami pat visniecīgākie svina vai sēra piemaisījumi.

Atbilstoši rūpniecības vajadzībām izstrādātas jaunas vielu attīrīšanas metodes. Apskatīsim svarīgākās no tām.

Pārtvaice vakuumā. Šī metode pamatojas uz to, ka attīrāmais metāls un tajā esošie piemaisījumi nav vienādi gaistoši. Attīrāmo metālu iepilda speciālā traukā, kas savienots ar vakuum-sūkni, un trauka apakšējo daļu karsē. Pārtvaices procesā uz trauka aukstajām daļām nogulsņējas vai nu piemaisījumi* (ja tie ir vairāk gaistoši nekā pamatmetāls), vai attīrītais metāls (ja piemaisījumi ir mazāk gaistoši). Procesā norises laikā nepārtraukti tiek atsūknēts gaiss, jo pat niecīga skābekļa daudzuma klātienē izkausētā metāla virsma oksidētos un tādējādi tiktu kavēts iztvaikošanas process.

Zonālā kausēšana norisinās, lēni pārvietojot attīrāmā metāla stieni cauri gredzenveida krāsnij. Tas stieņa posms (zona), kas dotajā momentā atrodas krāsnī, kūst. Stienim pārvietojoties, šķidrā zona pārvietojas no stieņa viena gala uz otru.

Zonālajā kausēšanā attīra metālus, kas jau iepriekš ir attīrīti. Piemaisījumu saturs šajā metālā jau ir neliels. Tāpēc pamatmetāls un piemaisījumi veido homogēnu cieto šķidrumu. Stienim pārvietojoties cauri gredzenveida krāsnij, pie zonas priekšējās robežas metāls kūst, turpretī pie zonas galējās robežas tas kristalizējas. Turklāt izveidojušos kristālu sastāvs, kuri atrodas līdzsvarā ar kausējumu, atšķiras no kausējuma sastāva (sk. 518. lpp.). Dažiem metāliem piemaisījumi koncentrējas izkausētajā zonā un pārvietojas kopā ar to virzienā uz stieņa galu. Citiem metāliem piemaisījumi koncentrējas izveidotajos kristālos un nevis pārvietojas kopā ar izkausēto zonu, bet paliek aiz tās un, procesu vairākas reizes atkārtojot, pārvietojas uz stieņa sākumu. Tā rezultātā stieņa vidusdaļa ir vistīrākā; to izgriež un izlieto.

* Precīzāk, šajā gadījumā nogulsņējas pamatmetāls, kas stipri piesārņots ar piemaisījumiem.

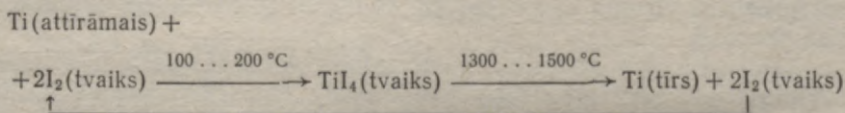
Zonālo kausēšanu izmanto ne tikai metālu, bet arī citu vielu attīrīšanai.

Metāla gaistošo savienojumu termiskā sadalīšana. *Karbonilu metode.* Šo metodi izmanto ļoti tīra niķeļa un dzelzs iegūšanai. Attīrāmo niķeli karsē oglekļa(II) oksīda atmosfērā, ja spiediens ir aptuveni 20 MPa. Šajos apstākļos niķelis reaģē ar CO, veidojot gaistošu niķeļa tetrakarbonilu $Ni(CO)_4$ (virš. temp. 43 °C). Metālā esošie piemaisījumi ar CO nereaģē. Izveidojušos $Ni(CO)_4$ nodestilē un pēc tam to karsē vēl augstākā temperatūrā. Tā rezultātā niķeļa karbonils sadalās, izdalot ļoti tīru niķeli.

Attīrot dzelzi, analogi realizē dzelzs pentakarbonila $Fe(CO)_5$ (virš. temp. 105 °C) sintēzi un tā sadalīšanu.

Jodīdu metode. Pēc jodīdu metodes var iegūt titānu, cirkoniju un dažus citus metālus ar samērā augstu tīrības pakāpi. Iepazīsimies ar šo metodi, kā piemēru apskatot titāna iegūšanu. Attīrāmo metālu pulvera veidā hermētiskā aparātā karsē līdz 100...200 °C temperatūrā kopā ar nelielu daudzumu joda. Aparātā nostieptas ļoti tievas titāna stieplītes, kuras ar elektrisko strāvu karsē līdz 1300...1500 °C temperatūrai. Titāns (bet piemaisījumi ne) ar jodu veido gaistošu jodīdu TiI_4 , kurš uz nokaitētajām stieplītēm sadalās. Tīrs titāns nogulsnējas uz stieplītēm, bet jods veido ar attīrāmo metālu jaunas jodīda porcijas. Process norisinās nepārtraukti, līdz uz stieplītēm nogulsnējas viss titāns.

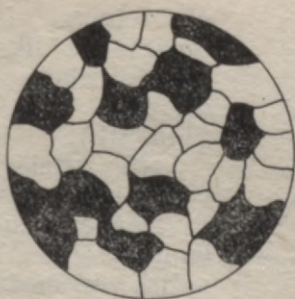
Šo procesu var attēlot ar šādu shēmu:



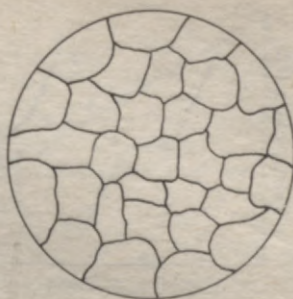
194. Sakausējumi. Lai izgatavotu iekārtas dažādām modernās rūpniecības nozarēm, izmanto visdažādākos materiālus — gan dabā sastopamos, gan cilvēka radītos. Taču mūsdienu tehnikas pamatu — mašīnas un mehānismus — izgatavo galvenokārt no metāliskiem materiāliem: metāliem, dažādu metālu sakausējumiem, kā arī metālu sakausējumiem ar dažiem nemetāliem, galvenokārt ar oglekli. Tas izskaidrojams tādejādi, ka no visiem materiālu veidiem metāliskajiem materiāliem piemīt visvērtīgākās mehāniskās īpašības. Turklāt metālisko materiālu ir ļoti daudz, un to īpašības ir visai dažādas.

Šķidrā stāvoklī vairums metālu šķīst cits citā un veido homogēnu šķidru sakausējumu. Dažādi metāli no kausējuma kristalizējas dažādi. Svarīgākie ir trīs kristalizācijas veidi.

1. Sakausējamie metāli cietā stāvoklī nešķīst viens otrā un viens ar otru ķīmiski nereaģē. Šajos apstākļos sakausējums ir mehāniska maisījuma veidā un tas sastāv no viena komponenta



143. att. Tādu divu metālu sakausējuma mikrostruktūra, kuri veido mehānisku maisījumu.



144. att. Tādu divu metālu sakausējuma mikrostruktūra, kuri veido cietu šķidumu.

un otra komponenta* kristalītiem, kas skaidri saskatāmi mikroslīpējumā (143. att.).

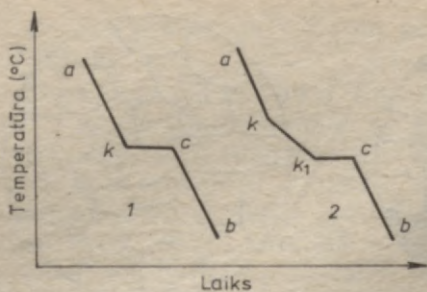
2. Sakausējamie metāli reaģē viens ar otru, veidojot ķīmisku savienojumu.

3. Metāliem kristalizējoties no kausējuma, metālu savstarpējā šķīdība saglabājas. Veidojas viendabīgi kristāli. Šajā gadījumā cieto fāzi sauc par cieto šķīdumu (144. att.). Pie tam vieni metāliem to savstarpējā šķīdība cietā stāvoklī ir neierobežota, turpretī citi metāli savstarpēji šķīst tikai līdz noteiktai koncentrācijai.

195. Metālisku sistēmu stāvokļa diagrammas. Sakausējumu īpašību pētīšanā ļoti liela nozīme ir stāvokļa diagrammām, kas raksturo dažāda sastāva sakausējumu stāvokli dažādās temperatūrās. Šādas diagrammas parāda termodinamiski stabilos stāvokļus, t. i., stāvokļus, kas atbilst sistēmas Gibbsa enerģijas minimumam. Šīs diagrammas sauc arī par līdzsvara diagrammām, jo tās parāda, kādas fāzes var vienlaikus pastāvēt dotajos apstākļos.

Stāvokļa diagrammas iegūst eksperimentāli. Parasti šim nolūkam konstruē dzesēšanas līknes, un pēc šo līkņu punktiem un pārliekumiem, kurus izraisa pārvērtību siltumefekti, nosaka šo pārvērtību temperatūras. Lai iegūtu dzesēšanas līknes, no pētāmās sistēmas diviem metāliem izgatavo vairākus dažāda sastāva maisījumus. Katru no šiem maisījumiem izkausē. Iegūtos šķīdros sakausējumus (kausējumus) lēni atdzesē, pēc noteiktiem laika intervāliem atzīmējot atdziestošā sakausējuma temperatūru. Pēc

* Nav tādu metālu, kas cietā stāvoklī absolūti nemaz nešķīst viens otrā. Taču tajos gadījumos, kad metālu savstarpējā šķīdība nepārsniedz procenta simtdaļas, pieņemts uzskatīt, ka tie nešķīst viens otrā.



145. att. Dzesēšanas līknes.

novērojumu datiem konstruē dzesēšanas līknes, uz abscisu ass atliekot laiku, bet uz ordinātu ass — temperatūru (145. att.).

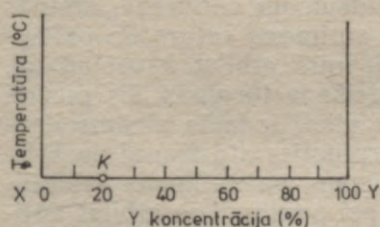
145. attēlā parādīts, kāds veids ir tīra izkausēta metāla dzesēšanas līknei (1). Vispirms temperatūras pazemināšanās notiek vienmērīgi pa līknes posmu *ak*. Punktā *k* līknei ir lūzums — sākas cietās fāzes veidošanās (kristalizācija), kura norisinās, izdaloties siltumam.

Tāpēc temperatūra zināmu laiku nemainās (līkne ir paralēla abscisu asij). Kad visa izkusušā metāla masa sacietējusi, atkal sākas vienmērīga temperatūras pazemināšanās atbilstoši līknes posmam *cb*.

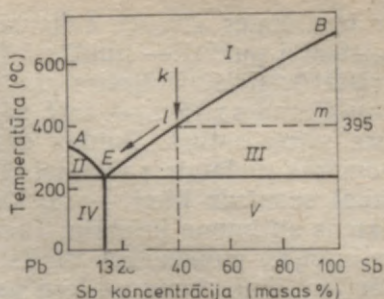
Reizēm novērojama apstāšanās arī cietā metāla dzesēšanai atbilstošajā līknes posmā. Tas norāda, ka arī cietā vielā notiek procesi, kas saistīti ar siltuma izdalīšanos, piemēram, vienas kristāliskās formas pāreja citā formā.

Mazliet citāds ir divu metālu sakausējuma dzesēšanas līknes veids. Šāda līkne parādīta 145. attēlā (līkne 2). Tāpat kā līknei 1 punkts *k* atbilst sacietēšanas sākuma momentam — no sakausējuma sāk izdalīties viena tajā ietilpstošā metāla kristāli. Līdz ar to šķidrā stāvoklī palikušā sakausējuma sastāvs mainās un tā sacietēšanas temperatūra visu kristalizēšanās laiku nepārtraukti pazeminās. Tomēr siltums, kas izdalās kristalizācijas procesā, kavē dzesēšanas gaitu. Tāpēc punktā *k* līknei izveidojas lūzums. Kristālu veidošanās un pakāpeniska temperatūras pazemināšanās norisinās tikmēr, līdz sasniegta temperatūra, kurā sakausējums kristalizējas, nemainoties sastāvam. Tad temperatūras pazemināšanās izbeidzas (punkts *k*₁). Kad kristalizācija beigusies, temperatūra pazeminās atbilstoši līknes posmam *cb*.

Ja ir pietiekams skaits sakausējumu, kuri atšķiras ar savu komponentu saturu, un ja katram sakausējumam pārvērtību temperatūras ir noteiktas, tad var konstruēt stāvokļa diagrammu. Stāvokļa diagrammās uz vertikālās ass atliek temperatūru, bet uz horizontālās ass — sakausējuma sastāvu (viena komponenta koncentrāciju). Sakausējumiem, kas sastāv no diviem komponentiem, kurus apzīmē ar *X* un *Y*, sastāvu raksturo punkts uz taisnes nogriežņa, kas pieņemts par 100%. Galējie punkti atbilst individuāliem komponentiem. Jebkurš nogriežņa punkts (izņēmums ir galējie punkti) izsaka divu komponentu veidotā sakausējuma sastāvu. 146. attēlā skaitļi uz horizontālās ass norāda komponenta *Y* saturu. Tā, piemēram, punkts *K* atbilst sakausējumam, kas sastāv no 20% *Y* un 80% *X*.



146. att. Koordinātas stāvokļa diagrammas konstruēšanai tādai sistēmai, kas sastāv no diviem metāliem.



147. att. Sistēmas Pb-Sb stāvokļa diagramma.

Apskatisim četrus vienkāršus gadījumus — četrus diagrammu tipus, kas atbilst iepriekš minētajiem sakausējumu veidiem: mehāniskam maisījumam, cietajam šķīdumam ar neierobežotu šķīdību, cietajam šķīdumam ar ierobežotu šķīdību, kā arī ķīmiskam savienojumam.

Stāvokļa diagramma sakausējumiem, ko veido individuālu komponentu mehāniski maisījumi. Šāda tipa diagrammas piemērs ir 147. attēlā parādītā sistēmas Pb-Sb stāvokļa diagramma. Punkti *A* un *B* diagrammā atbilst sistēmas komponentu kušanas temperatūrām — svina (327°C) un antimona (631°C) kušanas temperatūrai. Šāda tipa sakausējumos viena komponenta piedeva otram saskaņā ar Raula likumu pazemina otra komponenta kristalizēšanās (sacietēšanas) sākuma temperatūru. Līkne *AE* parāda svina kristalizēšanās temperatūru, svinam kristalizējoties no kausējumiem, kas bagāti ar svīnu, bet līkne *BE* parāda antimona kristalizēšanās temperatūru, antimonam kristalizējoties no kausējumiem, kas bagāti ar antimonu. Kā redzams, līdz ar otra komponenta satura palielināšanos kā svina, tā arī antimona kristalizēšanās temperatūra pazeminās. Punkts *E* pieder abām līknēm — no kausējuma, kura sastāvs atbilst šim punktam, vienlaikus kristalizējas abi metāli. Šī kopējā kristalizēšanās notiek viszemākajā temperatūrā. Punktam *E* atbilstošo sastāvu sauc par eitektisko sastāvu, bet atbilstošo sakausējumu — par eitektisko sakausējumu jeb vienkārši — par eitektiku (no grieķu valodas vārda *eutēktos* — viegli kūstošs). Sistēmas Pb-Sb eitektika sastāv no 13% Sb un 87% Pb, un tā kūst un kristalizējas 246°C temperatūrā.

Aplūkosim sīkāk kausējuma kristalizācijas procesu. Pieņemsim, ka kausējumā ir 40% Sb un 60% Pb (147. att. punkts *k*). Šo kausējumu atdzesējot līdz 395°C (punkts *l*), no tā sāk izdalīties kristāli. Tie ir tā komponenta kristāli, kurš ir pārākumā salīdzinājumā ar eitektikas sastāvu; šajā piemērā šis komponents ir svins.

Ir izveidojies divfāzu sakausējums. Stāvokļa diagrammā tam atbilst divi punkti — punkts l (kausējums) un punkts m (antimona kristāli). Kristalizējoties zināmam daudzumam antimona, mainās kausējuma sastāvs — tajā samazinās antimona saturs un palielinās svina saturs. Punkts diagrammā, kurš atbilst kausējumam, novirzās nedaudz pa kreisi. Tā kā atdzišana turpinās, šis punkts atkal sasniedz likni — no kausējuma atkal izdalās zināms daudzums antimona kristālu. Tādējādi, turpinoties atdzišanai un kristalizācijai, punkts, kas atbilst kausējumam, pa antimona kristalizācijas likni virzās uz leju pa kreisi, bet punkts, kas atbilst antimona kristāliem, — virzās uz leju pa vertikālo asi, kas atrodas pa labi. Kad kausējumam izveidojas eitektiskais sastāvs, no tā sāk izdalīties ļoti sīki abu komponentu kristāli (eitektika), līdz pār-kristalizējas viss vielas daudzums. Iegūtais sakausējums ir eitektikas un antimona kristālu maisījums.

Ja sākotnējā kausējumā ietilpst maz antimona (mazāk nekā eitektiskajā sastāvā), tad process norisinās analogi iepriekš aplūkotajam procesam, taču atšķirība ir tāda, ka vispirms izdalās nevis antimona kristāli, bet gan svina kristāli. Iegūto sakausējumu veido eitektikas un svina kristālu maisījums. Visbeidzot, ja aplūkojamā kausējuma sastāvs atbilst eitektiskajam sastāvam, tad viss kausējums kristalizējas 246°C temperatūrā un veido eitektiku. 148. attēlā parādīta sistēmas Pb-Sb sakausējumu struktūra.

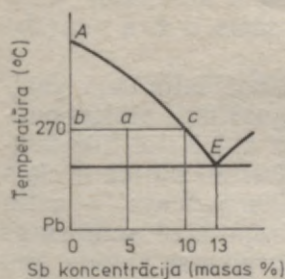
Diagrammas augšējās līknes (AE un BE) 147. attēlā parāda kristalizēšanās sākuma temperatūru, bet apakšējā līkne — horizontāle, kas iet caur punktu E , parāda sakausējuma kristalizēšanās beigu temperatūru. Kā redzams, sistēmām, kurām atbilst aplūkotā tipa diagrammas, kristalizēšanās beigu temperatūra nav atkarīga no sakausējuma sastāva.

Kausējot cietus sakausējumus, horizontāle, kas iet caur punktu E , norāda kušanas sākuma temperatūru. Aplūkotajā gadījumā šī temperatūra nav atkarīga no sakausējuma sastāva, jo vispirms kūst eitektika, kas ietilpst sistēmas visu sakausējumu sastāvā (izņēmums ir individuālie komponenti). Šajā laikā sakausējuma temperatūra ir konstanta tik ilgi, kamēr izkūst visa eitektika. Karsēšanu turpinot, tempera-

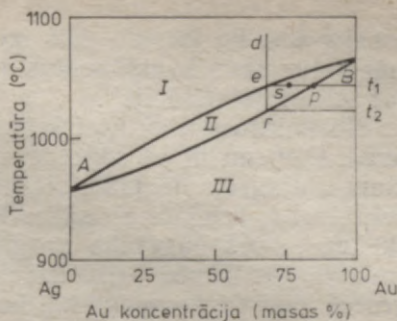


148. att. Svina un antimona sakausējumu struktūra:

a — sakausējums, kurā svins ir pārākumā;
 b — eitektiskais sakausējums; c — sakausējums, kurā antimons ir pārākumā.



149. att. Sistēmas Pb-Sb stāvokļa diagrammas daļa.



150. att. Sistēmas Ag-Au stāvokļa diagramma.

tūra paaugstinās, jo sākas tā tīrā komponenta kristālu kušana, kurš sākotnējā sakausējumā ietilpst maisījumā ar eitektiku. Kausējuma sastāvā palielinās šī komponenta saturs, un punkts, kas atbilst kausējumam, virzās pa augšējās liknes atbilstošo zaru. Kad kušana izbeidzas, t. i., kad cietā fāze ir izzudusi, tad kausējuma sastāvs kļūst vienāds ar sākotnējā sakausējuma sastāvu. Tādējādi, ja par pamatu ņem cieto sakausējumu, tad horizontāle, kas iet caur punktu E, attēlo kušanas sākuma temperatūru, bet liknes AE un BE — kušanas beigu temperatūru.

No iepriekš teiktā izriet, ka 147. attēlā parādītajā diagrammā apgabalam I atbilst kausējums, apgabaliem II un III — kausējums, kurā vienlaikus atrodas arī pārākumā esošā komponenta kristāli, apgabalam IV atbilst eitektikas un svina kristālu maisījums, bet apgabalam V — eitektikas un antimona kristālu maisījums.

Kā jau minēts, uz stāvokļa diagrammas horizontālās ass atliek ņemtā sakausējuma sastāvu. Tomēr apgabaliem, kas atbilst divu fāžu līdzsvaram, pēc šīs ass var noteikt arī līdzsvara fāžu sastāvu. Pieņemsim, piemēram, ka sakausējums, kurā ir 5% Sb un 95% Pb, sakarsēts līdz 270°C temperatūrai. Šādam sakausējumam stāvokļa diagrammā atbilst punkts a (149. att.). Caur šo punktu novēl horizontāli, līdz tā krustojas ar tuvākajām diagrammas līnijām. Tādējādi iegūst punktus b un c. Tie rāda, ka dotajam sakausējumam 270°C temperatūrā atbilst līdzsvars starp svina kristāliem (punkts b) un kausējumu, kura sastāvu parāda abscisas punkts c (aptuveni 10% Sb un 90% Pb).

Stāvokļa diagramma sakausējumiem, kuriem ir neierobežota komponentu savstarpēja šķīdība cietā stāvoklī. 150. attēlā parādīta sistēmas Ag-Au stāvokļa diagramma, kura ir šāda tipa diagrammu vienkāršākais piemērs. Tāpat kā iepriekšējos gadījumos, punkti A un B parāda komponentu kušanas temperatūras. Kušanas liknes (apakšējā likne) un sacietēšanas liknes (augšējā likne) veidu šajā gadījumā

nosaka tas, ka kristāli, kas izdalās, kausējumam atdziestot, vienmēr satur abus komponentus (protams, izņēmums ir tīra sudraba vai zelta kristalizācija).

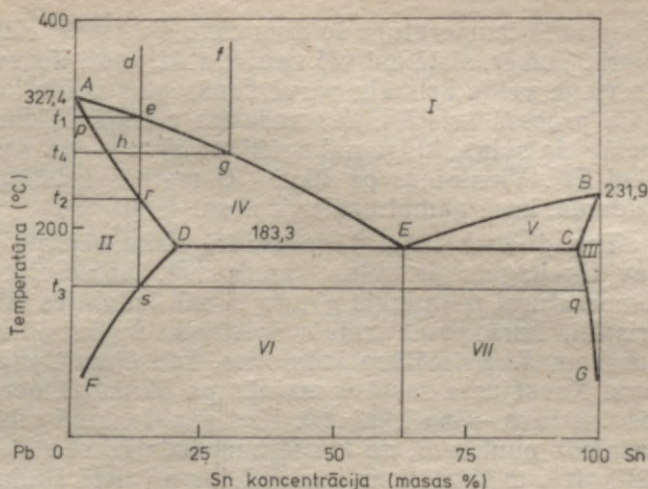
Noskaidrosim, kā norisinās kausējumu kristalizācija šajā gadījumā. Pieņemsim, ka sākotnējais šķidrās sakausējums atbilst punktam d diagrammā (150. att.). Sakausējumam atdziestot līdz temperatūrai t_1 (punkts e), sākas kristalizācija. Kristāli būtībā ir ciets šķīdums, kurš bagātāks ar grūtāk kūstošo komponentu — zeltu (punkts p). Tāpēc kristalizācijas gaitā šķidrā fāzē samazinās grūtāk kūstošā komponenta daudzums un diagrammas punkts, kas atbilst kausējumam, novirzās nedaudz pa kreisi. Kausējuma temperatūrai pazeminoties, šis punkts virzās uz leju, sasniedz likni un kristalizācijas process turpinās. Tādējādi, kausējumam atdziestot, izdalās cietā šķīduma kristāli, kuru sastāvā lielākā daudzumā atrodas grūtāk kūstošais komponents — zelts, un kausējums kļūst bagātāks ar vieglāk kūstošo komponentu — sudrabu. Attiecīgie diagrammas punkti šajā procesā pārvietojas šādi: šķidrās fāzes sastāvs mainās pa augšējo likni, bet cietās fāzes sastāvs — pa apakšējo likni. Ja process norisinās lēni, kristalizācija izbeidzas, kad sasniegta tāda temperatūra t_2 , kurā kristāliem, kas izveidojušies šajā procesā, ir sākotnējā sakausējuma sastāvs (punkts r).

Tādējādi aplūkojamās sistēmas stāvokļa diagrammā (sk. 150. att.) apgabalam I atbilst kausējums, apgabalam II — kausējums kopā ar cietā šķīduma kristāliem, bet apgabalam III — cietais šķīdums. Līdzsvara stāvoklī abu likņu punkti diagrammā savstarpēji saistīti — katrai temperatūrai atbilst noteikta sastāva kausējums un arī noteikta sastāva kristāli, taču kristālu sastāvs ir citāds nekā kausējuma sastāvs (piemēram, punktam e atbilst punkts p).

Kristalizācijas procesa gaitā sistēmas temperatūra pazeminās un izzūd līdzsvars starp kausējumu un kristāliem, kas radušies iepriekš, t. i., augstākā temperatūrā. Tāpēc vienlaikus ar kristalizāciju notiek arī difūzija un, ja kristalizācijas process norisinās lēni, visa sakausējuma graudi ir viendabīgi un tiem ir vienāds sastāvs. Ja kausējums atdziest strauji, difūzijas procesi nespēj norisināties un sakausējums ir neviendabīgs.

Tāpat kā iepriekšējā gadījumā, uz diagrammas horizontālās ass var noteikt līdzsvarā esošo fāžu sastāvu, t. i., dotajā piemērā — kausējuma un ar to līdzsvarā esošā cietā šķīduma sastāvu. Tā, piemēram, sistēma, kam atbilst punkts s , sastāv no kausējuma, kura sastāvs atbilst punktam e , un kristāliem, kuru sastāvs atbilst punktam p .

Stāvokļa diagramma sakausējumiem, kuriem ir ierobežota komponentu savstarpējā šķīdība cietā stāvoklī. Šī tipa sakausējumos, kurus veido komponenti X un Y , var eksistēt šķidrā fāze un divējādi cietie šķīdumi — komponenta X šķīdums komponentā Y un komponenta Y šķīdums komponentā X . Vienkāršākajā gadījumā šie divi cietie šķīdumi



151. att. Sistēmas Pb-Sn stāvokļa diagramma.

veido eitektiku. Pie šāda tipa pieder sistēma Pb-Sn, kuras stāvokļa diagramma parādīta 151. attēlā. Vispirms atzīmēsim, ka apgabalam I šeit atbilst kausējums, apgabalam II — alvas cietais šķīdums svīnā, bet apgabalam III — svīna cietais šķīdums alvā.

Lai izprastu, kādām fāzēm atbilst citi apgabali un liknes diagrammā, noskaidrosim, kā dotā tipa sistēmā norisinās kausējuma kristalizācija.

Vispirms pievērsīsimies šķīdram sakausējumam, kas bagāts ar svīnu (151. att., punkts *d*). Šim kausējumam atdziestot līdz temperatūrai t_1 (punkts *e*), sākas alvas cietā šķīduma svīnā kristālu izdalīšanās. Šo kristālu sastāvs atbilst punktam *p*. Tie bagātāki ar svīnu nekā sākotnējais kausējums, tāpēc kristalizācijas procesā kausējumā samazinās svīna daudzums. Tāpat kā iepriekšējos gadījumos, punkti diagrammā, kuri atbilst kausējumam un kristāliem, kas izveidojušies šajā procesā, pārvietojas — šķidrās fāzes sastāvs mainās pa līkni *AE*, bet kristālu sastāvs — pa līkni *AD*. Sasniedzot temperatūru t_2 (punkts *r*), izveidojušos kristālu sastāvs ir vienāds ar sākotnējā sakausējuma sastāvu. Ja process norisinās pietiekami lēni, tad temperatūrā t_2 kristalizācija izbeidzas tāpat kā sistēmās, kur komponentu savstarpējā šķīdība ir neierobežota (sk. iepriekš).

Līkne *ADF* parāda alvas šķīdību cietā svīnā dažādās temperatūrās. Kā redzams, maksimālā šķīdība ir 183,3°C temperatūrā. Tāpēc, kristāliem atdziestot līdz temperatūrai t_3 (punkts *s*), cietais šķīdums kļūst piesātināts. Tajā sākas cietās fāzes pārvērtības — tā cietā šķīduma kristāli, kurā pamatmetāls ir svīns un kura sastāvs atbilst punktam *s*, pārvēršas par tāda cietā šķīduma kristāliem, kurā pamatmetāls ir alva un kura sastāvs atbilst punktam *q*.

Konstantā temperatūrā šo divu cieto šķīdumu kristāli atrodas līdzsvarā. Tomēr, sistēmai vēl vairāk atdziestot, līdzsvars tiek izjaukts un viena veida kristālu pārvēršanās otra veida kristālos turpinās. Šajā procesā kristāli, kas radušies cietajā šķīdumā, kurā pamatmetāls ir svins, kļūst nabagāki ar alvu — to sastāvs mainās pa likni DF . Vienlaikus pa likni CG mainās kristālu sastāvs cietajā šķīdumā, kurā pamatmetāls ir alva.

Tagad apskatīsim tāda šķidrā sakausējuma dzesēšanu, kurš nav tik bagāts ar svinu (punkts f). Atdzesējot kausējumu līdz temperatūrai t_4 (punkts g), no tā sāk izdalīties tāda cietā šķīduma kristāli, kurā pamatmetāls ir svins. Šo kristālu sastāvs atbilst punktam h . Kristāliem izdaloties, kausējumā palielinās alvas saturs. Kausējuma sastāvs mainās pa likni AE , bet izdalījušos kristālu sastāvs — pa likni AD . Kad punkts, kurš atbilst kausējumam, sasniedz punktu E , no kausējuma izdalās abu cieto šķīdumu kristāli, pie tam kristāliem, kuri izdalās no cietā šķīduma, kurā pamatmetāls ir svins, sastāvs atbilst punktam D , bet kristāliem, kuri izdalās no cietā šķīduma, kurā pamatmetāls ir alva, sastāvs atbilst punktam C . Viegli saprotams, ka punkts E ir eitektiskais punkts, bet izdalījušos kristālu maisījums — eitektiskais maisījums.

Apgabalā, kur temperatūra zemāka par $183,3^\circ\text{C}$, svina šķīdība alvā un alvas šķīdība svinā, temperatūrai pazeminoties, samazinās. Tāpēc, sakausējumu tālāk dzesējot, izveidojušos kristālu sastāvs mainās. Kristāliem, kas veidojušies cietajā šķīdumā, kurā pamatmetāls ir svins, sastāvs mainās pa likni DF , bet kristāliem, kas radušies cietajā šķīdumā, kurā pamatmetāls ir alva, — pa likni CG .

Analogi norisinās tādu kausējumu kristalizācija, kuri bagāti ar alvu. Šādā gadījumā kristalizācija sākas, izdaloties tāda cietā šķīduma kristāliem, kurā pamatmetāls ir alva.

Pamatojoties uz iepriekš teikto, var secināt, ka diagrammas apgabaliem IV un V atbilst tāds stāvoklis, ka vienlaikus eksistē šķidrā kausējums un cietā šķīduma kristāli, kurā pamatmetāls ir svins (apgabals IV), vai kausējums un cietā šķīduma kristāli, kurā pamatmetāls ir alva (apgabals V), bet apgabaliem VI un VII — eitektikas kristāli maisījumā ar tāda cietā šķīduma kristāliem, kurā pamatmetāls ir svins (apgabals VI), vai tāda cietā šķīduma kristāliem, kurā pamatmetāls ir alva (apgabals VII).

Stāvokļa diagramma sakausējumiem, kuru komponenti veido ķīmiskus savienojumus. Metāli veido cits ar citu ļoti daudzus dažādus savienojumus, kurus sauc par intermetāliskiem savienojumiem. Šādu savienojumu rašanās entalpijas parasti ir nelielas. Tikai atsevišķos gadījumos (piemēram, alumīnijam reaģējot ar izkausētu varu) to veidošanās procesam ir ievērojami liels eksotermiskais efekts. Daudzi metāli viens ar otru veido vairākus savienojumus, piemēram, AuZn , Au_3Zn_5 , AuZn_3 ; Na_4Sn , NaSn , NaSn_2 .

152. attēlā parādīta sistēmas Mg-Pb stāvokļa diagramma. Šī sistēma ir vienkāršākais tādu sistēmu piemērs, kurās rodas ķīmiskie savienojumi — svins veido ar magniju tikai vienu savienojumu Mg_2Pb , bet cietā stāvoklī šie metāli ir savstarpēji nešķīstoši.

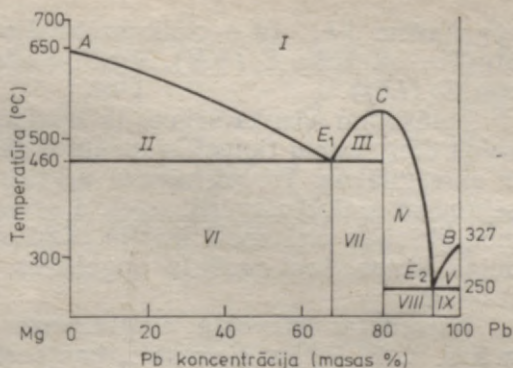
No iepriekš aplūkotojām diagrammām šī diagramma atšķiras ar to, ka kristalizācijas sākuma liknei ir maksimums. Šis maksimums (punkts *C*) atbilst savienojuma Mg_2Pb kušanas temperatūrai. Maksimuma punkta abscisa parāda savienojuma sastāvu. Diagrammā ir divas eitektikas — E_1 un E_2 . Eitektika E_1 ir Mg kristālu un Mg_2Pb kristālu maisījums, bet eitektika E_2 — Pb kristālu un Mg_2Pb kristālu maisījums.

Tādējādi stāvokļa diagramma sistēmai, kurā veidojas ķīmiskie savienojumi, it kā sastāv no divām pirmā tipa diagrammām. Ja sistēmas komponenti veido divus vai vairākus ķīmiskos savienojumus, tad diagramma it kā sastāv no trim, četrām vai vairākām atsevišķām pirmā tipa diagrammām.

Sakausējumu kristalizācija šajā gadījumā un līdzīgos gadījumos norisinās analogi tādu sakausējumu kristalizācijai, kuri veido pirmā tipa diagrammas. Atšķirība ir tāda, ka līdz ar individuālo komponentu kristālu izdalīšanos norisinās vēl arī savienojuma kristālu veidošanās. Dzesēšanas procesā pa likni AE_1 no kausējuma izdalās magnijs, pa likni E_2B — svins, bet pa likni E_1CE_2 izdalās Mg_2Pb . Tā, piemēram, dzesējot šķidro sakausējumu, kurā ir 40% Pb (60% Mg), no tā vispirms izdalās magnija kristāli. Kad temperatūra pazeminājusies līdz $460^\circ C$, tā sakausējuma daļa, kas vēl ir šķidrā stāvoklī, sāk sacietēt šajā temperatūrā, veidojot ļoti sīku magnija kristāliņu un ķīmiskā savienojuma Mg_2Pb kristāliņu eitektisko maisījumu.

Dzesējot šķidro sakausējumu, kurā ir 75% Pb, vispirms izdalās Mg_2Pb kristāli. Tas turpinās tik ilgi, līdz temperatūra pazeminās līdz $460^\circ C$ — līdz eitektikas veidošanās punktam. Analogi procesi, kuros izdalās eitektika E_2 ($250^\circ C$ temperatūrā), norisinās, ja sakausējumā ir vairāk par 80% Pb.

Viegli saprotams, ka 152. attēlā apgabalam *I* atbilst šķidrās sakausējums, apgabaliem *II*...*V* — šķidrās sakausējuma un atbilstošo kristālu līdzsvars (apgabalā *II* — Mg kristāli, apgabalos *III* un *IV* — Mg_2Pb kristāli, apgabala *V* — Pb kristāli), bet



152. att. Sistēmas Mg-Pb stāvokļa diagramma.

apgabaliem VI...IX — cietie sakausējumi ($Mg + \text{eitektika } E_1 \text{ (VI)}$), $Mg_2Pb + \text{eitektika } E_1 \text{ (VII)}$, $Mg_2Pb + \text{eitektika } E_2 \text{ (VIII)}$, $Pb + \text{eitektika } E_2 \text{ (IX)}$).

Aplūkojām vienkāršākos, taču vienlaikus arī svarīgākos stāvokļa diagrammu tipus. Daudzām sistēmām stāvokļa diagrammas ir sarežģītākas. Tā, piemēram, ar vairākiem metāliem un sakausējumiem notiek pārvērtības cietā stāvoklī, tiem pārejot no vienas modifikācijas citā modifikācijā. Tad stāvokļa diagrammās izveidojas liknes, kas ierobežo apgabalus, kuros šīs modifikācijas ir stabilas.

Izstrādātas stāvokļa diagrammas arī ternārām sistēmām, t. i., tādām sistēmām, kas sastāv no trim komponentiem.

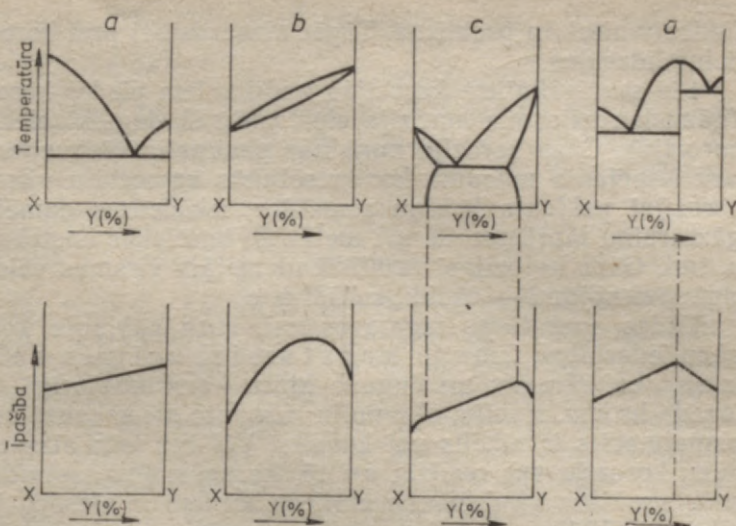
Tehnikā svarīgu sistēmu stāvokļa diagrammas ir izpētītas un ievietotas speciālajā literatūrā. Tās plaši lieto dažādās zinātnēs un tehnikās nozarēs, kur tās izmanto par zinātnisku pamatu, izraugoties sakausējumus, kuriem piemīt vajadzīgās īpašības, meklējot sakausējumu termiskās apstrādes metodes, izstrādājot un radot jaunus sakausējumus. Tādas sistēmas piemērs, kurai ir ļoti liela praktiska nozīme, ir sistēma Fe-C. Šīs sistēmas stāvokļa diagramma apskatīta 238. paragrāfā.

Bez stāvokļa diagrammām liela praktiska nozīme ir arī diagrammām *sastāvs-īpašība*. Šajās diagrammās uz abscisu ass, tāpat kā stāvokļa diagrammās, atliek sistēmas sastāvu, bet uz ordinātu ass — lielumus, kas raksturo dažādas sistēmas īpašības, piemēram, blīvumu, elektrovadītspēju, korozijizturību u. c.

153. attēla augšējā daļā shematiski parādītas četru galveno sakausējumu tipu stāvokļa diagrammas, bet attēla apakšējā daļā — tām atbilstošās raksturīgās diagrammas *sastāvs-īpašība*. Kā redzams, veidojoties mehāniskam maisījumam (153. att. a), sakausējumu īpašības mainās lineāri un to vērtības atrodas intervālā starp individuālajiem komponentiem raksturīgajām šo īpašību vērtībām. Veidojoties cietajiem šķīdumiem (153. att. b un c), īpašību maiņa ir nelineāra. Dažas īpašības pie tam var ievērojami atšķirties no to metālu īpašībām, kuri veido sakausējumu. Visbeidzot, veidojoties ķīmiskam savienojumam, diagrammā *sastāvs-īpašība* izveidojas maksimums vai minimums, kas atbilst attiecīgajam savienojumam (153. att. d).

N. Kurnakovs*, izstrādājot sistēmu pētīšanas metodi — fizikālķīmisko analīzi, par pamatu izmantoja diagrammu *sastāvs-īpašība* konstruēšanas metodi. Tagad fizikālķīmiskā analīze ir viena no galvenajām metodēm, kuru izmanto, lai pētītu sakau-

* Nikolajs Kurnakovs (1860—1941) ir krievu zinātnieks, akadēmiķis, PSRS Valsts prēmijas laureāts, dažādu darbu autors, kuros iztirzāta šķīdumu un sakausējumu teorija, komplekso savienojumu ķīmija, fizikālķīmiskās analīzes pamatlīcējs. N. Kurnakovs daudz darba veltījis dabā sastopamo sāļu šķīdumu pētīšanai. Viņa darbi šajā jomā veicinājuši mūsu valsts sāļu resursu efektīvu izmantošanu, un to rezultātā tika atklātas kālija sāļu atradnes Soļikamskas tuvumā.



153. att. Raksturīgās stāvokļa diagrammas un atbilstošo diagrammu sastāvs-īpašība veids (shēma).

sējumus un vispār tādas sistēmas, kuras sastāv no vairākiem komponentiem (sāļi, oksīdi u. c.).

196. Metālu korozija. Metāliskie materiāli — metāli un metālu sakausējumi — saskaroties ar apkārtējo vidi (gāzveida vai šķidru vidi), ar lielāku vai mazāku ātrumu noārdās. Tā pamatā ir ķīmiskas reakcijas starp metāliem un vielām, kas atrodas apkārtējā vidē, — oksidēšanās-reducēšanās reakcijas, kurās metāli oksidējas.

Metālisko materiālu patvaļīgu sairšanu, kas noris apkārtējās vides ķīmiskā iedarbībā, sauc par *koroziju* (no latīņu valodas vārda *corrosio* — saēšana).

Visā pasaulē izlietotā metālisko materiālu kopējā masa ir ļoti liela. Tāpēc, lai gan korozijas ātrums parasti ir mazs, ik gadu korozijas dēļ iet bojā milzīgi metāla daudzumi. Pēc orientējošiem aprēķiniem, visā pasaulē korozijas rezultātā radušies metāla zudumi ir 20 miljoni tonnu gadā. Taču vēl lielākus zaudējumus nekā metālu zudumi rada korozijas izraisītie detaļu bojājumi. Izdevumi, kas saistīti ar kuģu, automobiļu, ķīmiskās rūpniecības aparatūras, ierīču un detaļu remontu vai nomaiņu ar jaunām detaļām, daudzkārt pārsniedz tā metāla vērtību, no kura šīs detaļas izgatavotas. Un beidzot, būtiska nozīme ir arī netiešajiem zudumiem, ko izraisa korozija. Par tādiem var uzskatīt, piemēram, naftas vai gāzes noplūdi cauruļvados, kuri bojāti korozijas rezultātā, pārtikas produktu bojāšanos, slimību izraisīšanu cilvēkiem un reizēm pat nāves iestāšanos tajos gadījumos, kad produktu bojāšanos izraisījusi korozija. Tādējādi cīņa pret koroziju ir svarīga

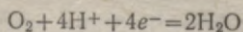
tautsaimnieciska problēma. Tāpēc aizsardzībai pret koroziju patērē lielus līdzekļus.

Pie svarīgākajiem korozijas gadījumiem pieder korozija gāzēs (gāzu korozija) un korozija elektrolītu šķīdumos (elektroķīmiskā korozija). Gāzu korozija norisinās paaugstinātā temperatūrā, kad nav iespējama mitruma kondensēšanās uz metāla virsmas. Gāzu korozijai pakļauta krāšņu armatūra, iekšdedzes dzinēju detaļas, gāzturbīnu lāpstīņas, kā arī metāli to termiskās apstrādes procesā u. tml. Gāzu korozijas rezultātā uz metāla virsmas veidojas attiecīgi savienojumi — oksīdi, sulfīdi u. c.

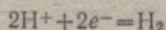
Tādas aparatūras izgatavošanai, kura pakļauta korozijaktīvu gāzu iedarbībai, izmanto karstumizturīgus sakausējumus. Lai tērauds un čuguns kļūtu karstumizturīgi, to sastāvā ievada hromu, silīciju, alumīniju; izmanto arī sakausējumus, kuros pamatmetāls ir niķelis vai kobalts. Vēl bez tam aizsardzību pret gāzu koroziju var realizēt arī tā, ka sakarsētu izstrādājuma virsmu piesātina ar dažiem metāliem, kuriem ir aizsargājoša iedarbība. Pie šādiem metāliem pieder alumīnijs un hroms. Šo metālu aizsargājošā iedarbība izskaidrojama ar ļoti plānas, bet izturīgas oksīdu kārtiņas izveidošanos uz metālu virsmas; šī kārtiņa pasargā metālu no apkārtējās vides iedarbības. Izmantojot metālu aizsardzībai alumīniju, šo metodi sauc par alitēšanu, bet, izmantojot hromu, — par termohromēšanu.

Pie elektroķīmiskās korozijas pieder visi korozijas gadījumi, kas norisinās ūdens šķīdumos. Elektroķīmiskajai korozijai pakļautas, piemēram, kuģu zemūdens daļas, tvaika katli, zemē ierakti cauruļvadi. Metāla korozija, tam atrodoties mitrā atmosfērā, arī ir elektroķīmiskā korozija. Metālam oksidējoties elektroķīmiskās korozijas rezultātā, var izveidoties gan nešķīstoši produkti (piemēram, rūsa), gan arī metāls var pāriet šķīdumā jonu veidā.

Ūdenī izšķīdušā veidā parasti atrodas skābeklis, kas var reducēties:



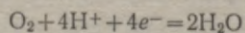
Vēl bez tam ūdenī ir ūdeņraža joni, kuri arī var reducēties:



Ūdenī izšķīdušais skābeklis un ūdeņraža joni ir svarīgākie oksidētāji, kas izraisa metālu elektroķīmisko koroziju.

Noskaidrosim, kādus metālus var oksidēt ūdenī izšķīdušais skābeklis un kādus metālus — ūdeņraža joni.

Elektroda procesam



atbilstošais potenciāls (sk. 19. tab. 272. lpp.)

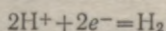
$$\varphi = 1,228 - 0,059 \text{ pH}$$

Neitrālā vidē (pH=7) φ vērtība ir šāda:

$$\varphi = 1,228 - 0,059 \cdot 7 \approx 0,8 \text{ V}$$

Tātad skābeklis, kas izšķīdis ūdenī vai neitrālā ūdens šķīdumā, var oksidēt tos metālus, kuru potenciāls mazāks par 0,8 V. Šie metāli spriegumu rindā atrodas no rindas sākuma līdz sudrabam.

Elektroda procesam



neitrālā vidē elektroda potenciāls φ aptuveni vienāds ar $-0,41 \text{ V}$ (sk. 276. lpp.). Tātad ūdeņraža joni, kas atrodas ūdenī un neitrālos ūdens šķīdumos, var oksidēt tikai tos metālus, kuru potenciāls mazāks par $-0,41 \text{ V}$. Tie ir metāli, kas spriegumu rindā atrodas no rindas sākuma līdz kadmijam. Turklāt kadmijam un metāliem, kas sprieguma rindā atrodas tuvu kadmijam, uz virsmas atrodas oksīdu aizsargkārtiņa, kas aizkavē šo metālu iedarbību ar ūdeni. Tāpēc tādu metālu skaits, kurus var oksidēt ūdeņraža joni neitrālā vidē, ir vēl mazāks.

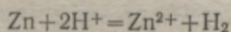
Tādējādi ūdens, kurā izšķīdis skābeklis, kā korozijas izraisītājs ir daudz bīstamāks nekā ūdens, kas nesatur skābekli izšķīdušā veidā un tāpēc var oksidēt metālus tikai ūdeņraža jonu iedarbībā.

Metālisko materiālu izmantošanā ļoti svarīga nozīme ir to korozijas ātrumam. Līdz ar metāla un oksidētāja dabu un oksidētāja koncentrāciju korozijas ātrumu var ietekmēt dažādi piemaisījumi, kas atrodas metālā vai korozijas vidē — atmosfērā vai šķīdumā.

Ja metāls ieslēgumu veidā satur citu metālu, tad metāla korozijas procesā atkarībā no ieslēgumu lieluma novērojami divi atšķirīgi gadījumi.

Citas dabas metāla ieslēgumi ir ļoti niecīgi. Tādi ieslēgumi praktiski nemaina pamatmetāla elektroda potenciālu dotajā šķīdumā. Šajā gadījumā korozijas paātrināšanos var novērot tad, ja oksidēšanās procesa pusreakcijas virsspriegums ieslēguma metālam ir mazāks nekā pamatmetālam.

Kā piemērs šim gadījumam var būt cinka korozija sālsskābē vai atšķaidītā sērskābē, ja cinkā piemaisījuma veidā ir nedaudz dzelzs vai vara. Ja cinkā ir simtdaļas procenta kāda no šiem metāliem, tad cinks reaģē ar minētajām skābēm simtiem reižu ātrāk, nekā ar tām reaģē cinks, kas speciāli attīrīts. Tas izskaidrojams tādējādi, ka ūdeņraža izdalīšanās virsspriegums varam un dzelzij ir zemāks nekā cinkam, bet reakcijas



limitējošā stadija (sk. 61. §) ir tieši ūdeņraža jonu reducēšanās process.

Citas dabas metāla ieslēgumi nav sevišķi mazi. Šādu ieslēgumu potenciāls atšķiras no pamatmetāla potenciāla. Šajā gadījumā līdz ar ieslēgumu veidojošā metāla

oksidēšanās procesa pusreakcijas virsspriegumu korozijas ātrumu ietekmē arī ieslēguma metāla polarizējošā iedarbība uz pamatmetālu (sk. 104. §). Ja ieslēguma metālam ir lielāks potenciāls nekā pamatmetālam, tad pamatmetāls anodiski polarizējas un tā korozijas ātrums pieaug. Tā, piemēram, alumīnijs, kurā ieslēgumu veidā ir dzelzs vai varš, korodē ievērojami ātrāk nekā ļoti tīrs alumīnijs.

Metāla korozijas ātrums palielinās arī tad, ja tajā ieslēgumu veidā ir nemetāliski piemaisījumi, kuru potenciāls ir augstāks nekā pamatmetāla potenciāls. Tā, piemēram, oksīdu vai sārņu ieslēgumi tēraudā stipri pazemina tā korozijizturību.

Piemaisījumi, kas atrodas apkārtējā vidē, var adsorbēties uz metāla virsmas un katalītiski ietekmēt tā koroziju, paātrinot vai palēninot to. Tā, piemēram, lielākā daļa dzelzs sakausējumu korodē jūras ūdenī ievērojami ātrāk nekā ūdenī, kurā ir tāda pati skābekļa koncentrācija, bet kurš nesatur hlorīdus. Tas izskaidrojams tādejādi, ka hlorīdjonī, adsorbējoties uz dzelzs virsmas, kavē aizsargkārtiņas veidošanos uz tās.

Kā jau minēts (sk. 277. lpp.), daži metāli noteiktos apstākļos kļūst pasīvi — uz to virsmas veidojas kārtiņas vai plēves, ko veido adsorbētais skābeklis, dotā metāla oksīds vai tā sāls. Šādu kārtiņu izveidošanās un to struktūra stipri ietekmē metāla korozijas ātrumu. Daudzos gadījumos šīm kārtiņām ir aizsargājoša iedarbība, tāpēc metāls korodē ļoti lēni. Gaisa atmosfērā pasivējošās kārtiņas izveidojas uz hroma, niķeļa, alumīnija un cinka virsmas.

Elektroķīmiskās korozijas svarīgi gadījumi ir korozija dabā esošos ūdeņos, šķīdumos, atmosfēras korozija, grunts korozija, korozija nevienmērīgas aerācijas ietekmē un kontaktkorozija.

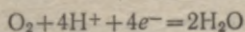
Atmosfēras korozija ir tāds korozijas process, kas norisinās mitrā gaisā istabās temperatūrā. Metālam atrodoties mitrā gaisā, tā virsma pārklāta ar ūdens kārtiņu, kurā izšķīdušas dažādas gāzes un pirmām kārtām — skābeklis. Atmosfēras korozijas ātrums atkarīgs no apstākļiem. To galvenokārt ietekmē gaisa mitrums un gaisā esošās gāzes (CO_2 , SO_2), kas iedarbībā ar ūdeni veido skābes. Liela ietekme ir arī metāla virsmas stāvoklim — atmosfēras korozijas ātrums krasi palielinās, ja metāla virsmā ir negludumi, mikroplaisas, poras, spraugas un citas vietas, kurās pastiprināti kondensējas mitrums.

Grunts korozijas rezultātā iet bojā zemē ierakti cauruļvadi, kabeļu apvalki, celtnu detaļas. Metāls šajos apstākļos saskaras ar gruntī esošo mitrumu, kurā izšķīdis gaiss. Atkarībā no gruntsūdeņu sastāva, kā arī no grunts struktūras un mineralogiskā sastāva šī korozijas veida ātrums var būt stipri dažāds.

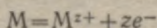
Korozija nevienmērīgas aerācijas* ietekmē norisinās tajos gadījumos, kad detaļa vai konstrukcija atrodas šķī-

* Aerācija (no grieķu valodas vārda *aer* — gaiss) — piesātināšana ar gaisu, skābekli.

dumā, bet izšķīdušais skābeklis nevienmērīgi piekļūst pie dažādām metāla konstrukcijas daļām. Šādā gadījumā tās metāla daļas, kurām skābekļa pieplūde ir minimāla, korodē ievērojami stiprāk nekā tās metāla daļas, kurām piekļūst vairāk skābekļa. Šāda nevienmērīga korozija izskaidrojama ar to, ka, skābeklim reducējoties saskaņā ar reakcijas vienādojumu



tiek izlietoti ūdeņraža joni un šķīdums tādējādi kļūst sārmaināks. Metāli, it īpaši dzelzs, pastiprinoties šķīduma sārmainībai, vieglāk pasivējas, un korozijas ātrums samazinās. Tajos posmos, kur skābeklis nepiekļūst, pasivēšanās nenotiek, un tur norisinās metāla oksidēšanās, kuras rezultātā metāla joni pāriet šķīdumā:



Tādējādi metāla nevienmērīgas aerācijas rezultātā oksidēšanās-reducēšanās process tiek telpiski sadalīts: skābekļa reducēšanās norisinās tajās virsmas vietās, kur aerācija ir intensīvāka, bet metāla oksidēšanās — tajās virsmas vietās, kur aerācija ir mazāk intensīva. Oksidēšanās procesa lokalizācijas dēļ norisinās vietējā korozija — metāla intensīva noārdīšanās tā atsevišķās vietās. Vietējās korozijas rezultātā metāla virsmā rodas padziļinājumi («čūlas»), kuras ar laiku var izveidoties par caurumiem. Reizēm šādu «čūlu» attīstību grūti konstatēt, ja, piemēram, uz metāla virsmas ir oksīdu kārtiņa. Šis korozijas veids ir sevišķi bīstams, ja tas izveidojas metāla plāksnēs, ar kurām pārklāts kuģa korpus, ķīmiskajā aparatūrā, ko izmanto ražošanas procesos, un daudzos citos gadījumos.

Kontaktkorozija var norisināties, ja divi metāli, kuriem ir atšķirīgi potenciāli, savstarpēji saskaras vai nu ūdenī, vai mitruma klātienē, kas kondensējies no gaisa. Tāpat kā iepriekš aplūkotajā gadījumā, kad cita metāla ieslēgumu daudzums ir samērā liels, arī šajā gadījumā metāliem vienam attiecībā pret otru ir polarizējoša iedarbība. Metāls, kuram ir zemāks potenciāls, polarizējoties kļūst par anodiecirkni un tā korozijas ātrums kontakta vietas tuvumā krasi pieaug.

Kontaktkorozija novērojama termofikācijas iekārtās, ja sildiekārtas vara caurules saskaras ar dzelzs katlu vai caurulēm. Ap savienojuma vietām notiek intensīva dzelzs korozija. Tomēr sakarība starp kontaktā esošo metālu potenciāliem nav atkarīga tikai no metāla dabas, tā atkarīga arī no ūdenī izšķīdušo vielu dabas, no temperatūras un no citiem nosacījumiem, un tā ne vienmēr atbilst metālu novietojumam spriegumu rindā. Tā, piemēram, ja kontaktā ir dzelzs un cinks, tad cinks intensīvi korodē istabas temperatūrā, turpretī karstā ūdenī metālu polaritāte mainās un sākas dzelzs šķīšana.

Lai novērstu elektroķīmisko koroziju un aizsargātu metālus pret to, izmanto dažādas metodes. Svarīgākās no tām ir šādas:

- 1) ķīmiskā ziņā stabilu sakausējumu izmantošana;
- 2) metāla virsmas aizsargāšana, izmantojot dažādus pārklājumus;
- 3) korozijas vides apstrāde;
- 4) elektroķīmisko metožu izmantošana.

No ķīmiski stabiliem sakausējumiem visplašāk izmanto nerūsošos tēraudus, kuru sastāvā ietilpst līdz 18% hroma un līdz 10% niķeļa.

Metālu aizsardzībai izmantojamos pārklājumus iedala metāliskajos pārklājumos, nemetāliskajos pārklājumos un pārklājumos, kas izveidojas metāla virsmas ķīmiskas vai elektroķīmiskas apstrādes rezultātā.

Metālisko pārklājumu izveidošanai parasti izmanto tādus metālus, uz kuru virsmas veidojas aizsargkārtiņas. Kā jau minēts, pie šādiem metāliem pieder hroms, niķelis, cinks, kadmijs, alumīnijs, alva un daži citi metāli. Ievērojami retāk izmanto metālus, kuriem ir augsts elektroda potenciāls, — sudrabu un zeltu. Metāla pārklājumu izveidošanas metodes ir dažādas. Vislielākās priekšrocības ir galvanotehnikas metodēm (sk. 103. §).

Pie nemetāliskajiem pārklājumiem pieder tādi pārklājumi, kuri veidojas, izmantojot lakas, krāsas, emaljas, fenolformaldehīdsveķus un citus sveķus. Lai ilgstoši aizsargātu pret atmosfēras koroziju metāla konstrukcijas, mašīnu detaļas, ierīces, visbiežāk izmanto laku-krāsu pārklājumus.

Pārklājumi, kas izveidojas metāla ķīmiskās vai elektroķīmiskās apstrādes rezultātā, galvenokārt ir oksīdu vai sāļu kārtiņas. Kā piemēru var minēt alumīnija oksidēšanu (stabilu oksīda kārtiņu izveidošana uz tā virsmas), tērauda izstrādājumu fosfatēšanu (aizsargkārtiņu izveidošanu, kuras sastāv no fosfātiem).

Ārējās vides apstrāde izmantojama tādos gadījumos, kad aizsargājamo izstrādājumu ekspluatē ierobežotā šķidrums tilpumā. Metodes būtība ir vai nu izšķīdušā skābekļa izdalīšana (deaerācija) no šķīduma, kurā notiek detaļas ekspluatācija, vai arī tādu vielu — korozijas inhibitoru ievadīšana šajā šķīdumā, kuras palēnina koroziju. Atkarībā no metāla un šķīduma dabas izmanto dažādus inhibitorus — nātrija nitrītu, kālija hromātu un kālija dihromātu, nātrija fosfātus, dažus lielmolekulāros organiskos savienojumus un citas vielas. Šo vielu aizsargājošās iedarbības pamatā ir tas, ka to molekulas vai joni adsorbējas uz metāla virsmas un katalītiski samazina korozijas ātrumu, bet dažas no tām (piemēram, hromāti un dihromāti) pasivē metālus.

Pie metālu aizsardzības elektroķīmiskajām metodēm pieder arī katodaizsardzība un protektoraizsardzība.

Pēc katodaizsardzības metodes aizsargājamo konstrukciju vai detaļu savieno ar elektriskās enerģijas avota negatīvo polu, un šī konstrukcija vai detaļa kļūst par katodu. Par anodu

izmanto dzelzs gabalus. Ja ķēdē ir atbilstošs strāvas stiprums, uz aizsargājamā izstrādājuma norisinās oksidētāja reducēšanās, turpretī anoda materiāls oksidējas.

Pēc protektora aizsardzības metodes pie aizsargājamā metāla piestiprina lielu plāksni, kas izgatavota no cita, aktīvāka metāla — protektora. Aizsargājot tērauda izstrādājumus, par protektoru parasti izmanto cinku vai sakausējumus, kuros pamatmetāls ir magnijs. Ja starp metāliem ir labs kontakts, aizsargājamam metālam (dzelzij) un protektora metālam (piemēram, cinkam) vienam uz otru ir polarizējoša iedarbība. Atbilstoši šo metālu vietai spriegumu rindā dzelzs polarizējoties kļūst par katodiecirkni, bet cinks — par anodiecirkni. Tādējādi uz dzelzs norisinās tā oksidētāja (skābekļa) reducēšanās process, kurš atrodas ūdenī, bet cinks oksidējas.

Gan protektoraizsardzību, gan katodaizsardzību izmanto vidēs, kas labi vada elektrisko strāvu, piemēram, jūras ūdenī. Protektorus sevišķi plaši izmanto jūras kuģu zemūdens daļu aizsardzībai. Zaudējumi, ko izraisa kuģu korpusu korozija un kas saistīti ar to dīkstāvēm un remontu, protams, ir ļoti lieli un daudzkārt pārsniedz protektoru vērtību.

XVII nodaļa

PERIODISKĀS SISTĒMAS PIRMĀ GRUPA

SĀRMU METĀLI

Pirmās grupas galvenās apakšgrupas metālus — *litiju, nātriju, kāliju, rubīdiju, cēziju* un *franciju* sauc par sārmiem. Šis nosaukums radies tāpēc, ka šīs grupas divu galveno pārstāvju — nātrija un kālija hidroksīdi jau izsenis saukti par sārmjiem. No šiem sārmjiem, izdarot to kausējumu elektrolīzi, H. Devī 1807. gadā pirmoreiz brīvā veidā ieguva kāliju un nātriju.

Sārmiem atomiem ārējā elektronu čaulā ir viens elektrons. Otrajā elektronu čaulā no ārpuses (priekšpēdējā elektronu čaulā) litija atomam ir divi elektroni, bet pārējo sārmiem metālu atomiem — astoņi elektroni. Tā kā sārmiem metāliem ārējā elektronu čaulā ir tikai viens elektrons, kurš atrodas samērā lielā attālumā no kodola, šo elementu atomi diezgan viegli atdod šo elektronu, t. i., tiem raksturīga zema jonizācijas enerģija (sk. 31. tab.). Pozitīvajiem vienlādiņa joniem, kas izveidojušies šajā procesā, ir tāda stabila elektronstruktūra, kāda ir atbilstošajai cēlgāzei (litija jonam — hēlija atoma elektronstruktūra, nātrija jonam — neona atoma elektronstruktūra utt.). Sakarā ar to, ka aplūkojamo metālu atomi viegli atdod ārējos elektronus, tie ir vistipiskākie metāli — sārmiem metāliem metālu īpašības izteiktas sevišķi spilgti.

31. tabula

Sārmiem metālu dažas īpašības

	Litijs	Nātrijs	Kālijs	Rubīdijs	Cēzijs	Francijs
Atoma ārējās elektronu čaulas uzbūve	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Atoma rādiuss (nm)	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
Jonizācijas enerģija E → E ⁺ (eV)	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,83
Jona E ⁺ rādiuss (nm)	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,178
Metāla atomizācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ uz 1 molu atomu)	155,2	108,8	90,0	84,8	78,7	...
Bļivums (g/cm ³)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	2,1...2,4
Kušanas temperatūra (°C)	179	98	63,55	39	29	≈20
Vīršanas temperatūra (°C)	1350	883	776	705	690	620
Procesa E ⁺ +e ⁻ =E elektroda standartpotenciāls (V)	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923	...

Ne tikai vienāda ārējās elektronu čaulas uzbūve, bet arī vienāda priekšpēdējās elektronu čaulas uzbūve ir pamatā tam, ka visu sārnu metālu (izņēmums ir litijs) īpašības ir stipri līdzīgas. Taču atoma kodola lādiņa un elektronu skaita palielināšanās atomā, aplūkojot sārnu metālu apakšgrupu virzienā no augšas uz leju, ir par iemeslu dažām atšķirībām šo elementu īpašībās. Tāpat kā citās apakšgrupās, šīs atšķirības, palielinoties elementu kārtas skaitlim, galvenokārt izpaužas tādējādi, ka palielinās spēja atdot vērtības elektronus un pastiprinās metālu īpašības.

197. Sārnu metāli dabā. Sārnu metālu iegūšana un īpašības. Sārnu metāli ļoti viegli oksidējas, tāpēc tie dabā sastopami tikai savienojumu veidā. Nātrijs un kālijs pieder pie izplatītiem elementiem: katra šī elementa saturs Zemes garozā ir aptuveni vienāds ar 2% (pēc masas). Abi šie metāli ietilpst dažādu minerālu un silikātu tipa iežu sastāvā. Nātrija hlorīds atrodas jūras ūdenī, kā arī veido lielas akmeņsāls nogulas daudzās zemeslodes vietās. Vietām šo nogulu virsējos slāņos diezgan ievērojami lielos daudzumos atrodas kālijs, galvenokārt kālija hlorīda veidā vai arī kopā ar nātriju un magniju dubultsāļu sastāvā. Taču lielas kālija sāļu nogulas, kurām var būt rūpnieciska nozīme, sastopamas reti. Ievērojamākā no kālija sāļu atradnēm ir Solikamskas atradne Padomju Savienībā, Strasfurtes atradne Vācijas Demokrātiskajā Republikā un Elzasas atradne Francijā. Nātrija nitrāta (nātrija salpetra) iegulas sastopamas Čīlē. Daudzu ezeru ūdenī atrodas nātrija karbonāts (soda). Milzīgi nātrija sulfāta krājumi ir Kaspijas jūras Karabogazgola licī, kur ziemā šis sāls biežā kārtā nogulsņējas liča dibenā.

Litijs, rubīdijs un cēzijs sastopami ievērojami mazākos daudzumos nekā nātrijs un kālijs. Biežāk nekā pārējie no šiem elementiem sastopams litijs, taču litiju saturošie minerāli reti kad veido lielus slāņus. Rubīdijs un cēzijs sastopami nelielos daudzumos dažos litija minerālos.

Visi pazīstamie francija izotopi ir radioaktīvi, un tie strauji sadalās. Vispirms atklāja izotopu ^{223}Fr . Šo izotopu konstatēja franču pētniece M. Perē 1939. gadā. Tas rodas, sabrukot aktīnijam. Šis izotops niecīgos daudzumos sastopams dabā. Tagad nelielus daudzumus francija iegūst mākslīgi.

Nātriju un litiju iegūst to savienojumu kausējumu elektrolīzē, kāliju iegūst no KOH vai KCl kausējuma, reducējot kāliju ar nātriju; rubīdiju un cēziju iegūst, reducējot tos no to hlorīdiem ar kalciju.

Visi sārnu metāli kristalizējas kubiska tilpumā centrēta režģa veidā. Šiem metāliem piemīt metāliskais spīdums, kuru var novērot metāla svaigā griezumā. Gaisā metāla spožā virsma tūlīt apsūbē oksidēšanās rezultātā.

Sārnu metāliem raksturīga maza cietība, mazs blīvums un zema kušanas un viršanas temperatūra. Vismazākais blīvums ir litijam, viszemākā kušanas temperatūra — francijam (sk. 31. tab.).

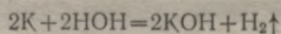
31. tabulā dotie dati parāda, ka vairumā gadījumu sārnu metālu īpašības mainās likumsakarīgi virzienā no litija uz cēziju. Novēroto likumsakarību pamatā ir tas, ka šajā apakšgrupā virzienā no augšas uz leju palielinās atomu masa un rādiuss. Palielinoties atomu masai, palielinās vielas blīvums, palielinoties rādiusam, pavājinās savstarpējās pievilkšanās spēki starp atomiem. Ar to arī izskaidrojama metālu kušanas un viršanas temperatūras pazemināšanās un atomizācijas enerģijas samazināšanās, kā arī atomu jonizācijas enerģijas samazināšanās virzienā no litija uz cēziju. Taču sārnu metālu elektrodu standartpotenciāli rindā Li—Cs nemainās tik regulāri. Tā cēlonis, kas sīkāk aplūkots 100. paragrāfā, ir tāds, ka elektroda potenciāls atkarīgs no vairākiem faktoriem, kas mainās atšķirīgi virzienā no apakšgrupas viena elementa pie cita.

Sārnu metāli pieder pie ķīmiskā ziņā visaktīvākajiem elementiem. To augstā ķīmiskā aktivitāte izskaidrojama pirmām kārtām ar to atomu jonizācijas enerģijas zemajām vērtībām — to atomi viegli atdod valences elektronus. Pie tam sārnu metālu jonizācijas enerģija samazinās virzienā no litija uz cēziju (sk. 31. tab.). Vienlaikus šo elementu ķīmiskā aktivitāte palielinās.

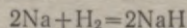
Visi sārnu metāli enerģiski savienojas ar skābekli. Rubīdijs un cēzijs gaisā paši no sevis uzliesmo; litijs, nātrijs un kālijs aizdegas, ja tos mazliet pasilda. Raksturīgi tas, ka tikai litijs sadegot veido oksīdu Li_2O . Pārējie sārnu metāli pārvēršas peroksīdsavienojumos — Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2 .

Ne mazāk enerģiski kā ar skābekli sārnu metāli reaģē arī ar halogēniem, it īpaši ar hloru un fluoru.

Spriegumu rindā sārnu metāli atrodas stipri pirms ūdeņraža un iespīez ūdeņradi no ūdens; šajā reakcijā veidojas stipras bāzes. Piemērs:



Sārnu metāli ķīmiskajās reakcijās viegli atdod savus valences elektronus, tāpēc tie ir visenerģiskākie reducētāji. To reducējošā aktivitāte ir tik liela, ka tie var reducēt pat ūdeņraža atomus, pārvēršot tos par negatīvi lādētiem joniem H^- . Piemēram, karsējot sārnu metālus ūdeņraža plūsmā, iegūst to hidrīdus:



Sārnu metālu hidrīdiem ir jonu uzbūve. To sastāvā metāls ietilpst katjona veidā, bet ūdeņradis — anjona veidā.

Lielākā daļa sārnu metālu sāļu labi šķīst ūdenī. Mazšķīstoši ir LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, KClO_4 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, RbClO_4 un CsClO_4 .

Ja gāzes degļa liesmā ievieto sārnu metāla sāli, tad sāls sadalās, izdaloties metālam, kura tvaiki nokrāso liesmu dotajam metālam raksturīgajā krāsā. Litijs krāso liesmu karmīnsarkanā krāsā,

nātrijs — dzeltenā krāsā, bet kālijs — violetā krāsā. Šādā veidā šos metālus var konstatēt analizējamā paraugā.

Sārnu metālus un to savienojumus plaši lieto tehnikā. Litiju izmanto kodolenerģētikā, piemēram, izotopu ${}^6\text{Li}$ izmanto rūpniecībā tritija ražošanai, bet izotopu ${}^7\text{Li}$ lieto par siltumnesēju reaktoros, kur pārstrādā urānu. Litijs viegli savienojas ar ūdeņradi, slāpekli, skābekli un sēru, tāpēc to izmanto metalurģijā, lai izdalītu šo elementu visniecīgākos daudzumus (zīmes) no metāliem un sakausējumiem. LiF un LiCl ietilpst kušņu sastāvā, kurus izmanto metālu kausēšanā un magnija un alumīnija metināšanā. Litiju un tā savienojumus izlieto par degvielu raķešu. Ziežvielas, kas satur litija savienojumus, saglabā savas īpašības temperatūrās no -60 līdz 150°C . Litija hidroksīds ietilpst sārnu akumulatoru elektrolīta šķīduma sastāvā (sk. 244. §); tāpēc šo akumulatoru darbmūžs palielinās 2 līdz 3 reizes. Litiju izmanto arī keramikas rūpniecībā, stikla rūpniecībā un citās ķīmiskās rūpniecības nozarēs. Vispār pēc nozīmīguma mūsdienu tehnikā šis metāls ir viens no svarīgākajiem retajiem elementiem.

Cēziju un rubīdiju izmanto fotoelementu izgatavošanā. Šajās ierīcēs, kuras starojuma enerģiju pārveido elektriskajā enerģijā un kuras pamatojas uz fotoelektrisko efektu (sk. 23. §), izmanto cēzija un rubīdija atomu spēju atšķelt valences elektronus, ja uz metālu iedarbojas starojuma enerģija.

Tomēr vislielākā praktiskā nozīme ir nātrijam, kālijam un to savienojumiem.

198. Nātrijs. Nātriju (*natrium*) brīvā veidā iegūst nātrija hlorīda kausējuma elektrolīzē, kuram kušanas temperatūras pazemināšanai pievieno kalcija hlorīdu.

Nātrija hlorīds un kalcija hlorīds izkausētā stāvoklī sajaucas neierobežoti, bet cietā stāvoklī tie viens otrā nešķīst. Tāpēc sistēmai $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ atbilst vienkārša stāvokļa diagramma, kurā ir eitektiskais punkts, līdzīgi kā 147. attēlā parādītajai diagrammai. Nātrija hlorīda un kalcija hlorīda eitektiskais maisījums kūst 505°C temperatūrā; šī temperatūra ir gandrīz par 300°C zemāka nekā NaCl kušanas temperatūra.

Nātrijs ir sudrabbalts metāls. Tas ir tik mīksts, ka viegli griežams ar nazi. Nātrijs gaisā strauji oksidējas, tāpēc to uzglabā petrolejā.

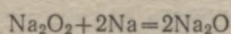
Svarīgākās nātrija izmantošanas nozares ir atomenerģētika, metalurģija, rūpnieciskā organiskā sintēze. Atomenerģētikā nātriju un tā sakausējumu ar kāliju izmanto par šķidru metālisku siltumnesēju. Nātrija sakausējums ar kāliju, kurā ir 77,2% (pēc masas) kālija, atrodas šķidrā stāvoklī plašā temperatūru intervālā (kuš. temp. $-12,8^\circ\text{C}$), tam ir augsts siltuma pārejas koeficients, un tas nereaģē ar lielāko daļu konstrukciju materiālu ne parastajā temperatūrā, ne paaugstinātās temperatūrās. Metalurģijā pēc nātrotermijas metodes iegūst vairākus grūti kūstošus metālus, bet, reducējot kālija hidroksīdu ar nātriju, iegūst kāliju. Nātriju

izmanto arī par piedevu, kas palielina svina sakausējumu stiprību. Rūpnieciskajā organiskajā sintēzē nātriju izmanto daudzu vielu iegūšanai. To lieto arī par katalizatoru dažu organisko polimēru iegūšanā.

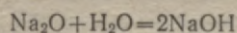
Nātrijam iedarbojoties ar dzīvsudrabu, rodas ciets sakausējums — *nātrija amalgama*, ko reizēm izmanto tīra nātrija vietā par reducētāju, kuram nav tik krasa iedarbība.

Svarīgākie nātrija savienojumi ar skābekli ir nātrija oksīds Na_2O un nātrija peroksīds Na_2O_2 .

Nātrija oksīdu Na_2O var iegūt, pār nātriju, kas sakarsēts ne vairāk kā līdz 180°C , laižot vidēji spēcīgu skābekļa plūsmu vai arī karsējot nātrija peroksīdu kopā ar nātriju:



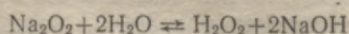
Nātrija oksīds ļoti strauji reaģē ar ūdeni, veidojot nātrija hidroksīdu un izdalot lielu siltuma daudzumu:



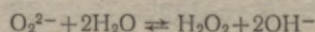
Nātrija peroksīds Na_2O_2 rodas, sadedzinot nātriju gaisā vai skābeklī. Rūpniecībā nātrija peroksīdu iegūst, karsējot izkausētu nātriju gaisa plūsmā, kas attīrīta no CO_2 . Iegūtajam produktam ir vāji dzeltenīga krāsa, kuru rada NaO_2 piemaisījumi. NaO_2 sauc par *nātrija peroksiperoksīdu* jeb *nātrija superoksīdu*.

Nātrija peroksīds ir ļoti spēcīgs oksidētājs. Saskaroties ar to, daudzas organiskās vielas uzliesmo.

Uzmanīgi šķīdinot nātrija peroksīdu aukstā ūdenī, iegūst šķīdumu, kas satur nātrija hidroksīdu un ūdeņraža peroksīdu. Nātrija peroksīda iedarbība ar ūdeni ir tāda sāls hidrolīzes reakcija, kurš veidots no vājas skābes — ūdeņraža peroksīda H_2O_2 un stipras bāzes — nātrija hidroksīda NaOH :

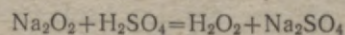


vai

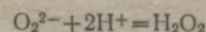


Ja iegūto šķīdumu silda, tad, ūdeņraža peroksīdam sadaloties, no šķīduma izdalās skābeklis.

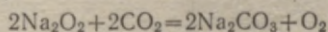
Iedarbojoties uz nātrija peroksīdu ar atšķaidītām skābēm, arī iegūst ūdeņraža peroksīdu. Piemērs:



vai



Nātrija peroksīdu lieto audumu, vilnas, zīda un citu materiālu balināšanā. Svarīga nozīme ir reakcijai starp nātrija peroksīdu un oglekļa(IV) oksīdu:



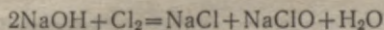
Šī reakcija ir pamatā nātrija peroksīda izmantošanai gaisa regenerēšanai izolētās telpās.

Nātrija hidroksīds NaOH veido baltus, cietus, ļoti higroskopiskus kristālus, kas kūst 320°C temperatūrā. Tam ir spēcīga noārdzoša (saēdoša) iedarbība uz audumiem, ādu, papīru un citām organiskajām vielām, tāpēc to sauc arī par *kodīgo nātriju*. Tehnikā nātrija hidroksīdu sauc arī par kaustisko sodu.

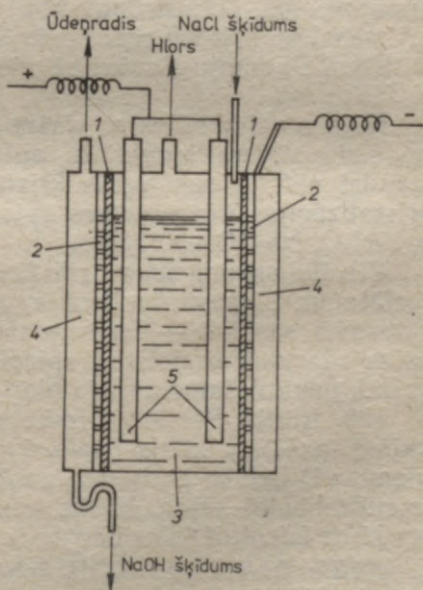
Ūdenī nātrija hidroksīds šķīst, izdaloties lielam siltuma daudzumam, jo veidojas dažādi hidratī.

Nātrija hidroksīds jāuzglabā labi noslēgtos traukos, jo tas viegli absorbē no gaisa oglekļa(IV) oksīdu, pakāpeniski pārvēršoties par nātrija karbonātu.

Galvenā metode nātrija hidroksīda iegūšanai ir nātrija hlorīda ūdens šķīduma elektrolīze. Elektrolīzē uz katoda izlādējas ūdeņraža joni un vienlaikus katoda tuvumā uzkrājas nātrija joni un hidroksīdioni, t. i., rodas nātrija hidroksīds; uz anoda izdalās hlors. Ļoti svarīgi ir panākt, lai hidrolīzes produkti nesajauktos, jo nātrija hidroksīds viegli reaģē ar hloru un šajā reakcijā rodas nātrija hlorīds un nātrija hipohlorīts:



Lai novērstu hlora iekļūšanu nātrija hidroksīda šķīdumā, visbiežāk izmanto diafragmas metodi. Šajā gadījumā anoda telpa no katoda telpas ir atdalīta ar šķērssienu (diafragmu), kas izgatavota no azbesta vai kāda cita poraina materiāla. Elektrolīzes iekārtās — elektrolīzēros, ko izmanto nātrija hidroksīda iegūšanai pēc šīs metodes (154. att.), vertikāli novietotā diafragma 1, kas blīvi piekļaujas caurumotam tērauda katodam 2, anoda telpu 3 atdala no katoda telpas 4 un novērš elektrolīzes produktu sajaukšanos. Par anodiem 5 izmanto grafitu stieņus. Elektrolīzes procesā anoda telpā nepārtraukti ieplūst nātrija hlorīda šķīdums, bet no katoda telpas izplūst šķīdums, kas satur nātrija



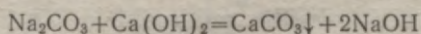
154. att. Elektrolīzers ar vertikālu diafragmu (shēma):

1 — diafragma; 2 — katods; 3 — anoda telpa; 4 — katoda telpa; 5 — anodi.

hlorīda un nātrija hidroksīda maisījumu. Šo maisījumu iztvaicējot, kristalizējas nātrija hlorīds un paliek pāri gandrīz tīrs nātrija hidroksīda šķīdums. To atdala no nātrija hlorīda un iztvaicē, līdz pilnīgi izdalās viss ūdens. Iegūto NaOH izkausē un izlej veidnēs. Nātrija hidroksīda ieguves procesā blakusprodukti ir hlors un ūdeņradis.

Mazliet citādi norisinās nātrija hlorīda elektrolīzes process, ja katods ir dzīvsudrabs. Ūdeņraža izdalīšanās virsspriegums dzīvsudrabam ir ļoti liels. Tāpēc šajā procesā pie katoda izlādējas nevis ūdeņraža joni, bet nātrija joni. Izdalījies nātrijs šķīst dzīvsudrabā, veidojot nātrija amalgamu. Amalgamu sadala ar karstu ūdeni, iegūstot nātrija hidroksīdu, ūdeņradi un dzīvsudrabu brīvā veidā. Tātad, izmantojot par katodu dzīvsudrabu, var iegūt tīru nātrija hidroksīdu, kas nesatur nātrija hlorīda piemaisījumu.

Līdz ar nātrija hidroksīda elektrolītiskās ieguves metodi reizēm vēl izmanto arī senāku metodi — nātrija karbonāta (sodas) šķīduma vārīšanu kopā ar dzēstajiem kaļķiem:



Kad reakcijas norise beigusies, šķīdumu nolej no kalcija karbonāta nogulsnēm un pēc ūdens iztvaicēšanas iegūto nātrija hidroksīdu izkausē.

Nātrija hidroksīds ir viens no svarīgākajiem ķīmiskās pamatrūpniecības produktiem. Lielos daudzumos tas nepieciešams naftas pārstrādes produktu attīrīšanā. To plaši lieto ziepju vārīšanā, papīrrūpniecībā, tekstilrūpniecībā un citās rūpniecības nozarēs, kā arī maksliģo šķiedru ražošanā.

Tikai Padomju Savienībā vien 1976. gadā saražoja 2,6 milj. t NaOH.

Nātrijs veido sāļus ar visām pazīstamajām skābēm. Svarīgākie no šiem sāļiem aprakstīti, aplūkojot attiecīgo skābju īpašības. Daudzi nātrija sāļi veido kristālhidrātus, kuros ir diezgan liels kristalizācijas ūdens saturs (piemēram, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Cilvēka organismā nātrijs tā šķīstošo sāļu, galvenokārt hlorīda, fosfāta un hidroģēnkarbonāta veidā pārsvarā atrodas ārpusšūnu šķidrums sastāvā — asins plazmā, limfā, gremošanas sulās. Lai asins plazmas osmotisko spiedienu uzturētu vajadzīgajā līmenī, vairāk nepieciešams nātrija hlorīds.

199. Kālijs. Pēc ārējā izskata, kā arī pēc fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām kālijs (*kalium*) ir ļoti līdzīgs nātrijam, taču tam piemīt vēl lielāka aktivitāte nekā nātrijam. Līdzīgi nātrijam kālijs ir sudrabbaltā krāsā. Kālijs gaisā viegli oksidējas un ļoti strauji reaģē ar ūdeni, izdalot ūdeņradi.

Kālija hidroksīdu KOH jeb *kodīgo kāliju* iegūst analogi kā nātrija hidroksīdu — kālija hlorīda šķīduma elektrolīzē. Lai gan kālija hidroksīda iedarbība ir tāda pati kā nātrija hidroksīda iedarbība, kālija hidroksīdu tomēr izmanto daudz retāk, jo tas izmaksā daudz dārgāk.

Kālija sāļi ir ļoti līdzīgi nātrija sāļiem, taču tie parasti izdalās no šķīduma bez kristalizācijas ūdens.

Kālijs pieder pie tiem elementiem, kas ievērojami lielos daudzumos nepieciešami augiem to barošanās procesā. Augsnē ir samērā daudz kālija sāļu, taču kālijs ar dažiem kultūraugiem tiek iznests no augsnes samērā lielos daudzumos. Sevišķi daudz kālija iznes no augsnes lini, kaņepes un tabaka.

Augos kālijs uzkrājas galvenokārt to stumbros (stiebros), tāpēc, mēslojot augsni ar kūstmēsliem, kas satur salmus, daļēji tiek kompensēti kālija zudumi. Taču, tā kā iepriekš minēto augu stumbrus izmanto rūpnieciskai pārstrādei, tad liela daļa kālija neatgriezeniski tiek iznests no augsnes un, lai papildinātu kālija zudumus, augsne jāmēslo ar kālija mēsliem.

Kālija mēslu ieguves avots ir dabisko kālija sāļu nogulas. Padomju Savienībā šādas nogulas atrodas Soļikamskas rajonā. Dabisko kālija sāļu slāņi, kas sastāv galvenokārt no minerāliem *karnalīta* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ un *silvinīta* $KCl \cdot NaCl$, sastopami lielā platībā starp Kamas augšteci un Urālu priekškalni. Padomju Savienības teritorijā kālija sāļu atradnes ir arī Saratovas apgabalā un Rietumukrainā. Kālija sāļu krājumu ziņā mūsu valsts ieņem pirmo vietu pasaulē.

Par kālija mēsliem izlieto gan dabā sastopamās vielas, gan arī to pārstrādes produktus. No dabā sastopamajām vielām galvenokārt izmanto silvinītu. No pārstrādes produktiem visplašāk izlieto kālija hlorīdu un kālija sulfātu. Reizēm izmanto arī augu pelnus, kuri satur kāliju galvenokārt karbonāta veidā.

Kālijs līdzīgi nātrijam veido sāļus ar visām skābēm. Svarīgākie kālija sāļi apskatīti, aprakstot atbilstošo skābju īpašības.

Tāpat kā nātrijs, arī kālijs atrodas visos cilvēka organisma audos. Taču atšķirībā no nātrija kālijs pārsvarā atrodas šūnu iekšienē. Kālija jonam ir svarīga nozīme dažos fizioloģiskos un bioķīmiskos procesos, piemēram, tas piedalās nervu impulsu pārvadīšanā. Lai sirds varētu normāli darboties, asinīs nepieciešama noteikta kālija koncentrācija. Organismā kālijs nonāk galvenokārt ar augu valsts produktiem. Pieaugušam cilvēkam diennaktī nepieciešami 2...3 g kālija.

VARA APAKŠGRUPA

Pie vara apakšgrupas pieder trīs elementi — *varš*, *sudrabs* un *zelts*. Līdzīgi kā sārnu metālu atomiem arī šo triju elementu atomiem ārējā elektronu čaulā ir viens elektrons. Taču šo atomu priekšpēdējā elektronu čaulā atšķirībā no sārnu metālu atomiem ir astoņpadsmit elektronu. Šo elementu atomu divu ārējo elektronu čaulu struktūru var attēlot ar formulu $(n-1)s^2(n-1)p^2(n-1)d^{10}ns^1$ (kur n — tā perioda numurs, kurā atrodas dotais elements). Visi vara apakšgrupas elementi ir *d* elementu

dekādu priekšpēdējie locekļi. Tomēr, kā redzams no dotās formulas, to atomos $(n-1)d$ apakšlīmenī ir nevis 9, bet 10 elektroni. Tas izskaidrojams tādejādi, ka struktūra $(n-1)d^{10}s^1$ ir stabilāka nekā struktūra $(n-1)d^9s^2$ (sk. 94. lpp.).

32. tabulā dotas dažas fizikālās konstantes, kas raksturo vara apakšgrupas elementus.

32. tabula

Vara un tā analogu dažas īpašības

	Varš	Sudrabs	Zelts
Atoma ārējās un priekšpēdējās elektronu čaulas uzbūve	$3s^23p^63d^{10}4s^1$	$4s^24p^64d^{10}5s^1$	$5s^25p^65d^{10}6s^1$
Atoma rādiuss (nm)	0,128	0,144	0,144
Jonizācijas enerģija $E \rightarrow E^+$ (eV)	7,73	7,57	9,22
Jona E^+ rādiuss (nm)	0,098	0,113	0,137
Metāla atomizācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ uz 1 molu atomu)	337,6	284,9	368,5
Blīvums (g/cm ³)	8,96	10,5	19,3
Kušanas temperatūra (°C)	1083	960,5	1063
Viršanas temperatūra (°C)	2540	2170	2880
Procesa $E^+ + e^- = E$ elektroda standartpotenciāls (V)	0,520	0,799	1,692

Salīdzinot 32. tabulā dotos lielumus ar atbilstošajiem lielumiem, kuri attiecas uz sārnu metāliem un doti 31. tabulā, redzams, ka vara, sudraba un zelta atomu rādiusi ir mazāki par galvenās apakšgrupas metālu atomu rādiusiem. Tas ir par iemeslu ievērojami lielākam šo vielu blīvumam, augstākai kušanas temperatūrai un lielākām apskatāmo metālu atomizācijas entalpiju vērtībām. Mazāku izmēru atomi kristālrežģī novietojas blīvāk, tāpēc starp tiem darbojas lieli savstarpējās pievilkšanās spēki.

Mazs atomu rādiuss ir arī par iemeslu tam, ka šīs apakšgrupas metāliem ir lielākas jonizācijas enerģijas vērtības nekā sārnu metāliem. Tāpēc abu apakšgrupu metāliem ir lielas atšķirības ķīmisko īpašību ziņā. Vara apakšgrupas elementi ir mazaktīvi metāli. Tie oksidējas tikai ar grūtībām, un, otrādi, to joni viegli reducējas. Šie metāli nesadala ūdenī. Vara apakšgrupas elementu hidroksīdi ir samērā vājas bāzes. Spriegumu rindā šie metāli atrodas aiz ūdeņraža. Elektronu čaula, kurā ir astoņpadsmit elektronu un kura ir stabila citiem elementiem, vara apakšgrupas elementu atomos vēl nav pilnīgi stabilizēta un spēj daļēji zaudēt elektronus. Tā, piemēram, varš līdz ar viēnlādiņa katjoniem veido arī divlādiņu katjonus, kuri varam pat ir vairāk raksturīgi. Tieši tāpat arī zeltam oksidēšanas pakāpe +3 ir vairāk raksturīga nekā oksidēšanas pakāpe +1. Sudraba oksidēšanas pakāpe tā vairāk izpla-

tītajos savienojumos ir +1. Tomēr pazīstami arī savienojumi, kuros sudraba oksidēšanas pakāpe ir +2 un +3.

200. Varš. Kopējais vara (*cuprum*) saturs Zemes garozā ir samērā neliels (0,01% pēc masas). Taču varš biežāk nekā citi metāli sastopams tīrradņu veidā, pie tam vara tīrradņu izmēri ir diezgan lieli. Ar to, ka varš sastopams tīrradņu veidā, kā arī ir samērā viegli apstrādājams, var izskaidrot, kāpēc varu agrāk par citiem metāliem sāka izmantot cilvēks.

Tagad varu iegūst no rūdām. Šīs rūdas atkarībā no to sastāvā ietilpstošajiem savienojumiem iedalās oksīdu un sulfīdu rūdās. Sulfīdu rūdām ir lielāka nozīme, jo no tām izkausē 80% no visa iegūstamā vara.

Svarīgākie minerāli, kas ietilpst vara rūdu sastāvā, ir šādi: *halkozīns* jeb *vara spīde* Cu_2S , *halkopīrits* jeb *vara kolčedāns* $CuFeS_2$ un *malahīts* $(CuOH)_2CO_3$.

Padomju Savienībā bagātas vara rūdu atradnes ir Urālos, Kazahijā un Aizkaukāzā.

Vara rūdās vienmēr ir liels daudzums tukšo iežu, tāpēc no šīm rūdām tieši iegūt varu nav ekonomiski izdevīgi. Līdz ar to vara metalurģijā sevišķi svarīga nozīme ir rūdas bagātināšanai (parasti to izdara pēc flotācijas metodes), kas dod iespēju izmantot rūdas ar nelielu vara saturu.

Vara ieguve no tā sulfīdu rūdām vai koncentrātiem ir sarežģīts process. Parasti vara ieguves process sastāv no šādām operācijām: apdedzināšana, izkausēšana, pārkausēšana konverterā, karstā (uguns) rafinēšana un elektrolītiskā rafinēšana. Apdedzināšanas procesā lielākā daļa sulfīdu veidā esošo piemaisījumu elementu pārvēršas oksīdos. Piemēram, vara rūdās visbiežāk sastopamais piemaisījums — pirīts FeS_2 pārvēršas par Fe_2O_3 . Gāzes, kas izdalās apdedzināšanas procesā, satur SO_2 , un tās izmanto sērskābes iegūšanai.

Apdedzināšanas procesā izveidojušos dzelzs, cinka un citu piemaisījumu elementu oksīdus atdala pārkausēšanas procesā, kurā tie veido sārņus. Galvenais pārkausēšanas produkts — šķidrās vara akmens (Cu_2S , kurā piemaisījuma veidā ir FeS) tiek ievadīts konverterā, kur tam cauri pūš gaisu. Procesam norisinoties konverterā, izdalās sēra(IV) oksīds un iegūst melno varu jeb jēlvaru.

Lai izdalītu vērtīgos piemaisījumus (Au, Ag, Te u. c.) un varu atbrīvotu no kaitīgiem piemaisījumiem, melno varu rafinē, vispirms izmantojot karsto (uguns) metodi, pēc tam elektrolītisko metodi. Karstās rafinēšanas procesā šķidrās varš piesātinās ar skābekli. Dzelzs, cinks un kobalts, kas melnajā varā ir piemaisījumu veidā, oksidējas, pāriet sārņos un tiek aizvadīts. Varu ieļej veidnēs. Iegūtos lietņus izmanto par anodu elektrolītiskās rafinēšanas procesā (sk. 103. §).

Tīrs varš ir valkans, viskozs metāls gaiši sārtā krāsā; tas viegli velmējams plānās loksnes. Varš ļoti labi vada siltumu un elektrisko strāvu, atpaliekot šajā ziņā tikai no sudraba. Sausā gaisā varš gandrīz nemaz nemainās, jo uz tā virsmas veidojas ļoti plāna oksīdu kārtiņa (tā piešķir varam tumšāku krāsu), kas to labi pasargā no tālākas oksidēšanās. Turpretī mitruma un

oglekļa(IV) oksīda klātienē vara virsma pārklājas ar zaļganīgu vara hidroksokarbonāta $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ apsūbējumu. Ja varu karsē gaisā temperatūru intervālā 200...375 °C, tas oksidējas, pārvēršoties par melno vara(II) oksīdu CuO. Vēl augstākās temperatūrās uz vara virsmas veidojas divslāņu oksīdu kārtiņa: ārējo slāni veido vara(II) oksīds CuO, bet iekšējo slāni — sarkanais vara(I) oksīds Cu_2O .

Varam piemīt laba siltumvadītspēja un elektrovadītspēja, kaļamība, labas liešanas īpašības, liela pārraušanas pretestība un ķīmiskā stabilitāte, tāpēc to plaši izmanto rūpniecībā.

Liels daudzums tīra elektrolītiskā vara (aptuveni 40% visa iegūtā vara) izmanto elektrisko vadu un kabeļu izgatavošanai. No vara izgatavo dažādu rūpniecības aparāturu — katlus, destilācijas kubus u. c.

Dažādus vara sakausējumus ar citiem metāliem plaši izlieto mašīnbūvniecībā, kā arī elektrotehnikā un citās rūpniecības nozarēs. Svarīgākie vara sakausējumi ir misiņš (vara sakausējums ar cinku), vara-niķeļa sakausējums un bronza.

Misiņā ir līdz 45% cinka. Izšķir vienkāršos un speciālos misiņus. Speciālo misiņu sastāvā bez vara un cinka ietilpst arī citi elementi, piemēram, dzelzs, alumīnijs, alva, silīcijs. Misiņa izmantošana ir ļoti daudzveidīga. No misiņa izgatavo kondensatoru un radiatoru caurules, dažādu mehānismu, piemēram, pulksteņu detaļas. Dažiem speciālajiem misiņiem piemīt augsta korozijizturība jūras ūdenī un tos izmanto kuģu būvniecībā. Misiņam, kurā ir augsts vara saturs un kuru sauc par *tompaku*, ir liela ārējā līdzība ar zeltu, tāpēc to izmanto juvelierizstrādājumu un dekoratīvo izstrādājumu izgatavošanai.

Vara-niķeļa sakausējumus iedala konstrukciju sakausējumos un elektrotehniskajos sakausējumos. Pie konstrukciju sakausējumiem pieder melhiors un jaunsudrabs. Melhiorā ir 20...30% niķeļa un nedaudz dzelzs un mangāna, jaunsudrabā ir 5...35% niķeļa un 13...45% cinka. Tā kā vara-niķeļa konstrukciju sakausējumi ir izturīgi pret koroziju ūdenī — arī jūras ūdenī, tos plaši izlieto kuģu būvniecībā un enerģētiskajā rūpniecībā. No tiem izgatavo radiatorus, cauruļvadus, destilācijas iekārtas dzesramā ūdens iegūšanai no jūras ūdens. Pie vara-niķeļa elektrotehniskajiem sakausējumiem pieder konstantāns (40% Ni, 1,5% Mn) un mangānīns (3% Ni, 12% Mn), kuriem ir zems termiskais elektriskās pretestības koeficients un kurus izmanto rezistoru magazīnu izgatavošanai, kā arī sakausējums kopels (43% Ni, 0,5% Mn), kuru izmanto termopāru izgatavošanai.

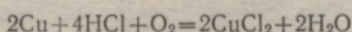
Bronzu iedala pēc tās sastāvā ietilpstošā galvenā komponenta (vēl bez vara) alvas bronza, alumīnija bronza, silīcija bronza u. c. Alvas bronza ir visnenāk pazīstamais sakausējums. Gadsimtiem ilgi tai bija galvenā nozīme daudzās ražošanas nozarēs. Tagad samazinās alvas bronzas izmantošana mašīnbūvniecībā. Plašāk izmanto alumīnija bronzu (5...10% Al un piedevas: Fe, Mn,

Ni). Berilija bronza ir ļoti izturīga un to izlieto atsperu un citu nozīmīgu detaļu izgatavošanai.

Visiem vara sakausējumiem piemīt liela izturība pret atmosfēras koroziju.

Varš ķīmiskā ziņā ir mazaktīvs metāls. Tomēr ar halogēniem tas reaģē jau istabas temperatūrā, piemēram, tam reaģējot ar mitru hloru, veidojas vara(II) hlorīds CuCl_2 . Par vara iedarbību ar gaisa skābekli jau teikts iepriekš. Karsējot varš reaģē arī ar sēru, veidojot vara(I) sulfīdu Cu_2S .

Tā kā spriegumu rindā varš atrodas aiz ūdeņraža, tas no skābēm ūdeņradī neizdala. Tāpēc sālsskābe un atšķaidīta sērskābe uz varu neiedarbojas. Tomēr gaisa skābekļa klātienē varš šķīst šajās skābēs, veidojot attiecīgos sāļus. Piemērs:



Gaistošie vara savienojumi krāso gāzes degļa nespožo liesmas daļu zilganzaļā krāsā.

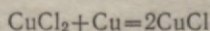
Pazīstami savienojumi, kuros vara oksidēšanas pakāpe ir +1, +2 un +3. Tos var uzskatīt par attiecīgo oksīdu — Cu_2O , CuO un Cu_2O_3 atvasinājumiem.

Vara(I) savienojumi vispār ir mazāk stabili nekā vara(II) savienojumi. Oksīds Cu_2O_3 un tā atvasinājumi ir visai nestabili.

Vara(I) savienojumi. *Vara(I) oksīds* Cu_2O dabā sastopams minerāla *kuprita* veidā. Mākslīgi to var iegūt, karsējot vara(II) sāls šķīdumu kopā ar sārmu un kādu spēcīgu reducētāju, piemēram, formalīnu vai glikozi. Reakcijā rodas sarkanais vara(I) oksīda nogulsnes.

Vara(I) oksīdu izmanto pāri ar metālisko varu maiņstrāvas kuproksa taisngriežos.

Iedarbojoties uz Cu_2O ar sālsskābi, iegūst bezkrāsainu *vara(I) hlorīda* CuCl šķīdumu. Ja šo šķīdumu atšķaida ar ūdeni, tad vara(I) hlorīds izdalās baltu biežpienam līdzīgu nogulšņu veidā, kuras nešķīst ūdenī. Vara(I) hlorīdu var iegūt arī, vārot vara(II) hlorīda šķīdumu kopā ar metālisko varu sālsskābes vidē:



Vara(II) savienojumi. *Vara(II) oksīds* CuO ir melna viela, kas sastopama dabā (piemēram, minerāla *tenerīta* veidā). To var viegli iegūt, stipri karsējot vara(II) hidroksokarbonātu $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ vai vara(II) nitrātu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Vara(II) oksīdam ir oksidējošas īpašības. Ja CuO karsē kopā ar dažādām organiskām vielām, CuO oksidē tās, pārvēršot oglekli par oglekļa(IV) oksīdu, bet ūdeņradī — par ūdeni; CuO pats reducējas par brīvu varu. Šo reakciju izmanto organisko vielu elementāranalizē, lai noteiktu tajās oglekļa un ūdeņraža saturu.

Vara(II) hidroksīds $\text{Cu}(\text{OH})_2$ rodas vara(II) sāļu šķīdumu reakcijās ar sārmu, kurās tas izgulsnējas kā zila recekļa veida masa. Ja vara(II) hidroksīdu tikai vāji karsē un tas pat atrodas

zem ūdens, tas tomēr sadalās, pārvēršoties par melnu vara(II) oksīdu.

Vara(II) hidroksīds ir ļoti vāja bāze. Tāpēc vara(II) sāļu šķīdumiem vairumā gadījumu ir skāba reakcija; iedarbībā ar vājām skābēm varš veido bāziskos sāļus.

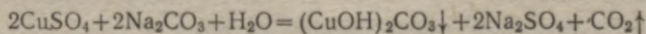
Svarīgākie vara(II) sāļi ir šādi.

Vara(II) sulfāts CuSO_4 (bezūdens veidā) ir balta pulverveida viela, kas, absorbējot ūdeni, iegūst arvien spilgtāku debeszilu krāsu. Tādēļ to izmanto, lai konstatētu mitruma zīmes šķidrās organiskās vielās. Vara(II) sulfāta ūdens šķīdumam ir raksturīga debeszila krāsa. Šī krāsa raksturīga hidratētam jonam $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, tāpēc šāda krāsa ir visiem atšķaidītiem vara(II) sāļu šķīdumiem, ja vien tie nesatur kādus krāsainus anjonus. No ūdens šķīdumiem vara(II) sulfāts kristalizējas ar piecām ūdens molekulām, veidojot caurspīdīgus zilus kristālus. Šāda sastāva vara(II) sulfātu sauc par *vara vitriolu* (sk. 369. lpp.).

Vara(II) hlorīds $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veido tumši zaļus kristālus, kas viegli šķīst ūdenī. Ļoti koncentrētiem vara(II) hlorīda šķīdumiem ir zaļa krāsa, atšķaidītiem — debeszila krāsa.

Vara(II) nitrātu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ iegūst, šķīdinot varu slāpekļskābē. Karsējot zilie vara(II) nitrāta kristāli vispirms zaudē ūdeni, bet pēc tam sadalās, izdalot skābekli un brūno slāpekļa(IV) oksīdu un pārvēršoties par vara(II) oksīdu.

Vara(II) hidroksokarbonāts $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ sastopams dabā minerāla *malahīta* veidā, kuram ir skaista smaragdzaļa krāsa. Mākslīgi to iegūst, iedarbojoties ar Na_2CO_3 uz vara(II) sāļu šķīdumiem. Piemērs:



Vara(II) hidroksokarbonātu izmanto vara(II) hlorīda iegūšanai, zilo un zaļo minerālkrāsu izgatavošanai, kā arī pirotehnikā.

Vara(II) acetātu $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ iegūst, uz varu vai vara(II) oksīdu iedarbojoties ar etiķskābi. Parasti šis sāls ir dažāda sastāva un krāsas (zaļu un zilganzaļu) bāzisko sāļu maisījums. To izmanto eļļas krāsas izgatavošanai.

Jaukto vara(II) acetātu-arsenītu $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ ar nosaukumu *Parīzes zaļais* lieto augu kaitēkļu iznīcināšanai.

No vara sāļiem izgatavo daudzas minerālkrāsas, kas krāsas ziņā ir ļoti dažādas — zaļas, zilas, brūnas, violetas un melnas. *Visi vara sāļi ir indīgi*, tāpēc vara traukus alvu, t. i., to iekšpusi pārklāj ar alvas kārtu, lai novērstu iespēju veidoties vara sāļiem.

Vara kompleksie savienojumi. Vara divlādiņu joniem raksturīga īpašība ir spēja savienoties ar amonjaka molekulām, veidojot kompleksus jonus.

Ja vara(II) sulfāta šķīdumam pielej amonjaka šķīdumu, tad veidojas zilās bāziskās sāls nogulsnes, kuras viegli izšķīst, ja amonjaks ņemts pārākumā, krāsojot šķīdumu intensīvi zilā krāsā.

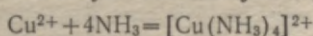
Sārma pievienošana iegūtajam šķīdumam neizraisa vara(II) hidroksīda $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nogulšņu veidošanos. Tātad šajā šķīdumā ir tik maz Cu^{2+} jonu, ka pat tad, ja šķīdumā ir daudz OH^- jonu, netiek sasniegts $\text{Cu}(\text{OH})_2$ šķīdības reizinājums. No tā var secināt, ka Cu^{2+} joni reaģē ar pārākumā ievadīto amonjaku un veido kaut kādus jaunus jonus, kuri iedarbībā ar OH^- joniem neveido nešķīstošu savienojumu. Tajā pašā laikā SO_4^{2-} joni ir palikuši bez izmaiņām, jo, pielejot amonjakālajam šķīdumam bārija hlorīda šķīdumu, tūlīt rodas bārija sulfāta nogulsnes (raksturīgā reakcija uz SO_4^{2-} jonu).

Pētījumos konstatēts, ka amonjakālā šķīduma tumši zilā krāsa izskaidrojama ar to, ka šķīdumā ir salikti joni $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, kas rodas, vara(II) jonam pievienojot četras amonjaka molekulas. Izlvaicējot ūdeni, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ joni saistās ar SO_4^{2-} joniem un no šķīduma izdalās tumši zili kristāli, kuru sastāvu izsaka formula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tātad, vara(II) sulfātam reaģējot ar amonjaku, noris reakcija

$$\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$$

Šīs reakcijas vienādojums jonu veidā:

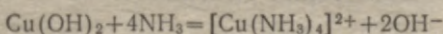


*Jonus, kuri līdzīgi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ jonam rodas, ja dotais jons pievieno neitrālas molekulas vai pretējas zīmes jonus, sauc par kompleksiem joniem. Sāļi, kuru sastāvā ietilpst šādi joni, ieguvuši nosaukumu kompleksie sāļi. Pazīstamas arī kompleksas skābes, kompleksas bāzes un kompleksi neelektrolīti.**

Rakstot formulas, komplekso jonu parasti ieslēdz kvadrātiekavās. Tādējādi norāda, ka, dotajam savienojumam šķīstot ūdenī, kompleksais jons praktiski nedisociē.

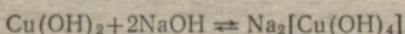
Līdzīgi vara(II) sulfātam ar amonjaku reaģē arī citi vara(II) sāļi. Visos šajos gadījumos iegūst tumši zilus šķīdumus, kas satur kompleksos $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ jonus.

Arī vara(II) hidroksīds šķīst amonjakā, veidojot tumši zilu šķīdumu, kas satur $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ jonus:



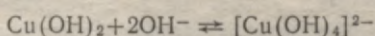
Iegūtajā šķīdumā šķīst celuloze (vate, filtrpapīrs u. c.), un šo šķīdumu lieto, lai izgatavotu vienu no mākslīgo šķiedru veidiem (sk. 469. lpp.).

Vara(II) hidroksīds šķīst arī ļoti koncentrētos sārmu šķīdumos, veidojot zili violetus kuprītu šķīdumus (kuprīti ir sāļi, kas satur komplekso jonu $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$):



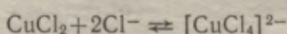
* Dotā komplekso savienojumu definīcija nav visu aptveroša. Kompleksie savienojumi sīkāk aplūkoti XVIII nodaļā.

Sīs reakcijas vienādojums jonu veidā:

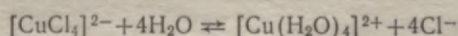


Atšķirībā no amonjakālajiem vara(II) kompleksiem šajā gadījumā Cu^{2+} jons pievieno nevis neitrālas molekulas, bet OH^- jonus. Tā rezultātā veidojas kompleksi anjoni, nevis kompleksi katjoni. Kuprīti ir ļoti nestabili; ja to sārmainos šķīdumus atšķaida ar ūdeni, tie sadalās, veidojot vara(II) hidroksīda nogulsnes.

No citiem kompleksajiem vara(II) anjoniem jāatzīmē $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ joni, kas veidojas koncentrētā vara(II) hlorīda šķīdumā un nosaka tā zaļo krāsu. Piemērs:



Atšķaidot šķīdumu ar ūdeni, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ joni pārvēršas parastos hidratētos vara(II) jonus $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ un šķīduma zaļā krāsa pārvēršas par debeszilu krāsu:



Varš pieder pie mikroelementiem. Šāds nosaukums attiecas uz Fe, Cu, Mn, Mo, B, Zn un Co sakarā ar to, ka šie elementi mazos daudzumos nepieciešami augu normālai dzīvības procesu norisei. Mikroelementi paaugstina fermentu aktivitāti, veicina cukura, cietes, olbaltumvielu, nukleīnskābju, vitamīnu un fermentu sintēzi. Mikroelementus augsnē ievada ar mikroēsliēm. Mēslojumi, kuru sastāvā ir varš, veicina augu augšanu dažās mazražīgās augsnēs, paaugstina to izturību pret sausumu, aukstumu un dažām slimībām.

201. Sudrabs. Sudrabs (*argentum*) dabā izplatīts ievērojami mazākos daudzumos nekā varš. Sudraba daudzums Zemes garozā ir tikai 10^{-5} % (pēc masas). Dažās vietās (piemēram, Kanādā) sudrabs sastopams tīrradņu veidā, taču lielāko daļu sudraba iegūst no tā savienojumiem. Vissvarīgākā sudraba rūda ir *sudraba spīde* jeb *argentīts* Ag_2S .

Piemaisījumu veidā sudrabs ir gandrīz visās vara un it īpaši svīna rūdās. No šīm rūdām arī iegūst aptuveni 80% visa iegūtā sudraba.

Padomju Savienībā sudrabu iegūst galvenokārt no sudraba-svīna rūdām, kuru atradnes sastopamas Urālos, Altajā, Ziemeļkaukāzā un Kazahijā.

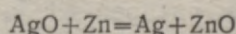
Tīrs sudrabs ir ļoti mīksts, valkans metāls, kas labāk par visiem citiem metāliem vada siltumu un elektrisko strāvu.

Tīru sudrabu tā mīkstuma dēļ praktiski gandrīz nemaz nelieto; parasti to sakausē ar lielāku vai mazāku daudzumu vara. Sudraba sakausējumus izmanto juvelierizstrādājumu, sadzīves priekš-

metu, monētu, laboratorijas trauku izgatavošanā.* Sudrabu izmanto citu metālu pārklāšanai, kā arī radiodetaļu pārklāšanai, lai paaugstinātu to elektrovadītspēju un korozijizturību. Daļu iegūtā sudraba izlieto, lai izgatavotu sudraba-cinka akumulatorus.

Sudraba-cinka akumulatoros, kuriem ir labi elektriskie raksturlielumi, maza masa un mazs tilpums, par elektrodiem izmanto sudraba oksīdus Ag_2O , AgO (katods) un poraino cinku (anods); elektrolīta šķīdums ir KOH šķīdums.

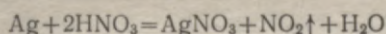
Akumulatoram darbojoties (izlādējoties), cinks oksidējas un pārvēršas par ZnO un Zn(OH)_2 , bet sudraba oksīds reducējas līdz brīvam metālam. Summāro reakciju, kas norisinās, akumulatoram izlādējoties, aptuveni attēlo šāds vienādojums:



Uzlādēta sudraba-cinka akumulatora elektrodzinējspēks aptuveni vienāds ar 1,85 V. Kad spriegums samazinājies līdz 1,25 V, akumulatoru uzlādē. Tad uz elektrodiem notiek pretēji procesi: cinks reducējas, sudrabs oksidējas — no jauna rodas vielas, kas nepieciešamas akumulatora darbībai.

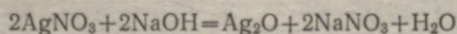
Sudrabs ir mazaktīvs metāls. Gaisā tas neoksidējas ne istabas temperatūrā, ne arī paaugstinātā temperatūrā. Bieži novērojama sudraba priekšmetu nomeltnēšana, jo uz to virsmas izveidojas melnais sudraba (I) sulfīds Ag_2S . Tas notiek gaisā esošā sērūdeņraža ietekmē (sk. 363. lpp.), kā arī sudraba priekšmetiem saskaroties ar pārtikas produktiem, kas satur sēra savienojumus.

Spriegumu rindā sudrabs atrodas aiz ūdeņraža. Tāpēc sālskābe un atšķaidīta sērskābe uz to neiedarbojas. Parasti sudrabu šķīdina slāpekļskābē, kura reaģē ar sudrabu saskaņā ar šādu vienādojumu:



Sudrabs veido vienu sāļu rindu. Šo sāļu šķīdumi satur bezkrāsainus Ag^+ katjonus.

Sudraba (I) oksīds Ag_2O . Iedarbojoties ar sārmiem uz sudraba (I) sāļu šķīdumiem, varētu domāt, ka radīsies AgOH , taču tā vietā rodas brūnas sudraba (I) oksīda nogulsnes:



Sudraba (I) oksīds ļoti vāji šķīst ūdenī (0,017 g/l). Iegūtajam šķīdumam ir sārmaina reakcija, un tas līdzīgi sārmiem izgulsnē dažu metālu hidroksīdus no to sāļu šķīdumiem. Acīmredzot

* Sudraba vai zelta saturu sakausējumā norāda raudze, kuru iespējams izstrādājumā zīmoga veidā. Padomju Savienībā izmanto metrisko raudžu sistēmu. Metriskā raudze norāda, cik masas vienību dārgmetāla ietilpst 1000 masas vienībās sakausējuma. Visvairāk izplatīti sudraba izstrādājumi ar raudzi 800 un 875, bet zelta izstrādājumi — ar raudzi 583 un 750.

šķīdumā atrodas sudraba(I) hidroksīds AgOH, kas ir diezgan stipra bāze. To pierāda arī tas, ka sudraba(I) sāļi nehidrolizējas.

Vēl bez sudraba(I) oksīda pazīstami arī oksīdi AgO un Ag₂O₃.

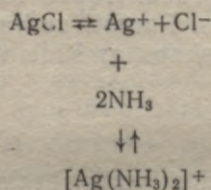
No sudraba savienojumiem vislielākā nozīme ir vairākiem sudraba sāļiem.

Sudraba(I) nitrāts AgNO₃, ko sauc arī par *elles akmeni*, veido bezkrāsainus caurspīdīgus kristālus, kas labi šķīst ūdenī. To lieto fotomateriālu ražošanā, spoguļu izgatavošanā, galvanotēnikā un medicīnā.

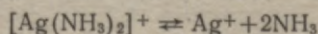
Sudraba(I) hlorīds AgCl rodas baltu biezpienam līdzīgu ūdenī un skābēs nešķīstošu nogulšņu veidā, sudraba(I) joniem reaģējot ar hloridjoniem. Gaismā sudraba(I) hlorīds pakāpeniski kļūst tumšāks, jo tas sadalās, izdalot sudrabu. Tādas pašas īpašības piemīt *sudraba(I) bromīdam* un *sudraba(I) jodīdam*, kuriem atšķirībā no sudraba(I) hlorīda ir dzeltenīga krāsa. *Sudraba(I) fluorīds* AgF turpretī šķīst ūdenī.

Sudraba kompleksie savienojumi. Sudrabam līdzīgi kā varam piemīt tieksme veidot kompleksos savienojumus.

Daudzi ūdenī nešķīstošie sudraba savienojumi, piemēram, sudraba(I) oksīds un sudraba(I) hlorīds viegli šķīst amonjaka ūdens šķīdumā. Šajā šķīdumā šie sudraba savienojumi šķīst tāpēc, ka veidojas kompleksie joni [Ag(NH₃)₂]⁺. Tā, piemēram, līdzsvaru, kas iestājas, sudraba(I) hlorīdam reaģējot ar amonjaka ūdens šķīdumu, var attēlot ar šādu shēmu:

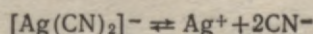


Sudraba(I) hlorīda piesātinātā šķīdumā iestājas dinamisks līdzsvars starp Ag⁺ un Cl⁻ joniem un AgCl nogulsnēm. Šķīdumā ievadītās amonjaka molekulas saistās ar sudraba(I) joniem, veidojot kompleksus jonus [Ag(NH₃)₂]⁺, un nogulsnes izšķīst. Tādējādi amonjakālā šķīdumā sudrabs atrodas kompleksu katjonu [Ag(NH₃)₂]⁺ veidā. Taču līdz ar tiem šķīdumā vienmēr atrodas arī neliels daudzums sudraba(I) jonu, jo kompleksais jons disociē atbilstoši vienādojumam:



Sudraba kompleksos cianīdsavienojumus izmanto galvaniskajā sudrabošanā, jo šo sāļu šķīdumu elektrolīzē uz izstrādājuma virsmas nogulsnējas blīvs sīkkristāliska sudraba slānis. Laižot strāvu caur K[Ag(CN)₂] šķīdumu, sudrabs izdalās uz katoda tā niecīgā

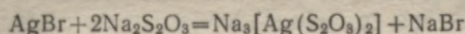
sudraba (I) jonu daudzuma dēļ, kuri rodas, disociējot kompleksajam anjonam:



Visi sudraba savienojumi viegli reducējas, un šajā procesā izdalās sudrabs. Ja amonjakālam sudraba (I) oksīda šķīdumam, kas atrodas stikla traukā, par reducētāju pievieno nedaudz glikozes vai formalīna, tad sudrabs izdalās uz stikla virsmas kā spoža spoguļveida kārtiņa. Pēc šīs metodes izgatavo spoguļus, kā arī apsudrabo Djuāra trauku un termosu iekšējo virsmu, lai samazinātu siltuma zudumus izstārošanas procesā.

Sudraba sāļus, it sevišķi sudraba (I) hlorīdu un bromīdu, pamatojoties uz to spēju sadalīties gaismas ietekmē un izdalīt sudrabu, plaši izmanto fotomateriālu — fotofilmu, fotopapīra un fotoplašu izgatavošanai. Fotomateriāli parasti sastāv no gaismasjutīgas AgBr suspensijas želatīnā; šāds slānis uzklāts uz celuloīda, papīra vai stikla.

Ekspozīcijas laikā tajās gaismasjutīgā slāņa vietās, uz kurām krīt gaisma, izveidojas ļoti sīki sudraba kristālu aizmetņi. Tā rodas fotografējamā priekšmeta slēptais attēls. Attīstīšanas procesā sudraba (I) bromīds sadalās, pie tam sadalīšanās ātrums ir jo lielāks, jo lielāka dotajā slāņa vietā ir kristālu aizmetņu koncentrācija. Tā rodas redzamais attēls, kurš ir apgriezts jeb negatīvs attēls. Nomelnējuma pakāpe katrā gaismasjutīgā slāņa vietā ir jo lielāka, jo lielāks bijis tā apgaismojums ekspozīcijas laikā. Nostiprināšanas (fiksēšanas) gaitā no gaismasjutīgā slāņa tiek aizvadīts tas sudraba bromīds, kas nav sadalījies. To realizē, uz AgBr iedarbojoties ar fiksējošo vielu — nātrija tiosulfātu un šajā reakcijā iegūstot šķīstošu kompleksu sāli:



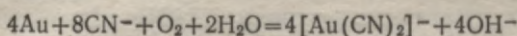
Pēc tam negatīvu pārnes uz fotopapīra, iedarbojoties uz to ar gaismu, — kopē. Šajā procesā visvairāk apgaismotas ir tās fotopapīra vietas, kuras atrodas pret gaišajām negatīva vietām. Tāpēc kopēšanas gaitā attiecība starp gaismu un ēnu mainās uz pretējo un atbilst fotografētajam objektam. Tas ir pozitīvais attēls.

Sudraba joni nomāc baktēriju attīstību. Tāpēc, izmantojot pat ļoti niecīgas šo jonu koncentrācijas (aptuveni 10^{-10} mol/l), sterilizē dzeramo ūdeni. Medicīnā gļotādu dezinficēšanai izmanto ar speciālām piedevām stabilizētus sudraba koloīdus šķīdumus (protargolu, kolargolu u. c.).

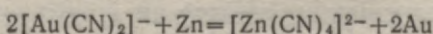
202. Zelts. Zelts (*aurum*) sastopams dabā gandrīz vienīgi tīrādņu veidā — galvenokārt kā sīki graudiņi, kas atrodas kvarca gabalos vai kvarca smiltīs. Nelielos daudzumos zelts sastopams dzelzs, svina un vara sulfīdu rūdās. Zelta zīmes atklātas jūras ūdenī. Kopējais zelta daudzums Zemes garozā ir tikai $5 \cdot 10^{-7}$ % (pēc masas).

Padomju Savienībā zelta atradnes atrodas Sibīrijā un Urālos. Lielas zelta atradnes ir Dienvidāfrikā, Aļaskā, Kanādā un Austrālijā.

Zeltu atdala no smiltīm un sasmalcinātiem kvarca iežiem, tos skalojot ar ūdeni, kas aiznes sev līdž smilšu daļiņas, jo tās ir vieglākas, vai arī iedarbojoties uz smiltīm ar šķīdumiem, kas šķīdina zeltu. Visbiežāk izmanto nātrija cianīda NaCN šķīdumu, kurā zelts šķīst skābekļa klātienē, veidojot kompleksu anjonu $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$:



No iegūtā šķīduma zeltu izdala ar cinku:



Lai no izgulsnētā zelta atdalītu cinku, uz zeltu iedarbojas ar atšķaidītu sērskābi, pēc tam to mazgā un žāvē. Tālākā zelta attīrīšana no piemaisījumiem (galvenokārt no sudraba) norisinās, iedarbojoties uz to ar karstu koncentrētu sērskābi vai arī elektrolīzes procesā.

Metodi, pēc kuras zeltu izdala no rūdām, izmantojot kālija vai nātrija cianīdu šķīdumus, 1843. gadā izstrādāja krievu inženieris P. Bagrationis. Šī metode, kas pieder pie metālu ieguves hidrometalurģiskajām metodēm, pašlaik ir visvairāk izplatīta zelta metalurģijā.

Zelts ir spilgti dzeltens spīdīgs metāls. Tas ir ļoti viegls kalam un ir ļoti plastisks. Velmēšanas procesā no zelta var iegūt plāksnītes, kuru biezums mazāks par 0,0002 mm, bet no 1 g zelta var izstiept 3,5 km garu stiepli. Zelts ir ļoti labs siltuma un elektriskās strāvas vadītājs; šajā ziņā tas atpaliek vienīgi no sudraba un vara.

Zeltu tā mīkstuma dēļ izmanto sakausējumos, parasti kopā ar sudrabu vai varu. Šos sakausējumus izmanto elektrisko kontaktu, zobu protēžu un juvelierizstrādājumu izgatavošanā.*

Ķīmiskā ziņā zelts ir mazaktīvs metāls. Gaisā tas nemainās, pat stipri karsējot. Skābes uz zeltu neiedarbojas, izņēmums ir sālsskābes un slāpekļskābes maisījums (karaļūdens), kurā zelts šķīst viegli. Tikpat viegli zelts šķīst hlorūdenī un sārnu metālu cianīdu šķīdumos, kas tiek aerēti, pūšot gaisu. Arī dzīvsudrabs šķīdina zeltu, veidojot amalgamu, kura kļūst cieta, ja tajā ir vairāk par 15% zelta.

Pazīstamas divas zelta savienojumu rindas, kuras atbilst zelta oksidēšanas pakāpēm +1 un +3. Tā, piemēram, zelts veido divus oksīdus — zelta(I) oksīdu Au_2O un zelta(III) oksīdu Au_2O_3 . Stabīlāki ir tie savienojumi, kuros zelta oksidēšanas pakāpe ir +3.

* Sk. zemsvītras piezīmi 545. lappusē.

Šķīdinot zeltu karalūdenī, iegūst kompleksu savienojumu *tetrahlorozeltskābi* jeb *zelta hlorūdeņražskābi* $H[AuCl_4]$, kas kristalizējas, veidojot gaiši dzeltenus adatveida kristālus ar sastāvu $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ (parastais pārdošanā esošais zelta preparāts). Pazīstami šīs skābes sāļi, piemēram, $Na[AuCl_4]$, kuri labi kristalizējas un kuru šķīdumos zelts atrodas kompleksā anjona $[AuCl_4]^-$ veidā.

Ja uzmanīgi karsē tetrahlorozeltskābi, tad tā sadalās, izdalot HCl un sarkanbrūnus *zelta(III) hlorīda* $AuCl_3$ kristālus.

No tetrahlorozeltskābes šķīdumiem sārmī izgulsnē brūnu zelta(III) hidroksīdu $Au(OH)_3$, ko sauc arī par *zeltskābi*, jo šai vielai piemīt vājas skābes īpašības un tā veido sāļus. $100^\circ C$ temperatūrā zeltskābe zaudē ūdeni, pārvērties par brūnu zelta(III) oksīdu Au_2O_3 .

Karsējot zelta(III) hlorīdu oglekļa(IV) oksīda plūsmā līdz $180^\circ C$ temperatūrā, iegūst *zelta(I) hlorīdu* $AuCl$ baltas ūdenī mazšķīstošas vielas veidā. No zelta(I) hlorīda šķīdumiem sārmī izgulsnē zelta(I) oksīdu Au_2O , kas ir violetā krāsā.

Visi zelta savienojumi karsējot viegli sadalās, izdalot zeltu brīvā veidā.

KOMPLEKSIE SAVIENOJUMI

Iepazīstoties ar vara apakšgrupas elementiem, uz zinājām, ka šo elementu joni spēj piesaistīt sev citus jonus vai neitrālas molekulas (piemēram, NH_3 molekulas), veidojot sarežģītākus jonus — kompleksos jonus. Kompleksajiem joniem savienojoties ar pretējas zīmes joniem, rodas dažādi kompleksie savienojumi.

Kompleksie savienojumi veido visplašāko un visdaudzveidīgāko neorganisko vielu klasi. Pie kompleksajiem savienojumiem pieder arī daudzi metālorganiskie savienojumi (sk. 441. lpp.), kas apvieno vienā veselā neorganisko ķīmiju un organisko ķīmiju, ko senāk uzskatīja par pilnīgi atšķirīgām ķīmijas nozarēm. Daudziem kompleksajiem savienojumiem — vitamīnam B_{12} , hemoglobīnam, hlorofilam un citiem — ir liela nozīme fizioloģiskajos un biokīmiskajos procesos. Komplekso savienojumu īpašību un telpiskās uzbūves izpētīšanai bija ārkārtīgi liela nozīme kristālķīmijas attīstībā, kura pēta vielu fizikālo un ķīmisko īpašību atkarību no to veidoto kristālu struktūras, kā arī tā radīja jaunus priekšstatus par ķīmiskās saites dabu. Komplekso savienojumu izmantošanai bija svarīga nozīme arī analītiskajā ķīmijā. Nemaz nebūs pārspīlēts, ja sacīsim, ka teorētiskās ķīmijas un praktiskās ķīmijas sasniegumi pēdējos gados daudzējādā ziņā saistīti tieši ar komplekso savienojumu izpēti.

Visveiksmīgāk komplekso savienojumu īpašības un uzbūvi izskaidro koordinācijas teorija, kuru 1893. gadā ieteica A. Verners.

Alfrēds Verners — šveiciešu ķīmiķis, Nobela prēmijas laureāts, viens no komplekso savienojumu teorijas radītājiem. A. Vernera zinātniskā darbība norisinājusies Cīrihes universitātē, kuras profesors viņš bija kopš 1893. gada. A. Verners sintezējis daudzus jaunus kompleksos savienojumus, sistematizējis jau pazīstamos un jauniegūtos kompleksos savienojumus un izstrādājis eksperimentālas metodes to uzbūves pierādīšanai. Lai izskaidrotu komplekso savienojumu uzbūvi un īpašības, A. Verners izvirzīja ideju par koordināciju, t. i., par to, ka metāla jonu telpiski ietver anjoni vai neitrālas molekulas. Koordinācijas teorija ir pamatā mūsdienai priekšstatiem par kompleksajiem savienojumiem.

203. Koordinācijas teorijas galvenās tēzes. Saskaņā ar koordinācijas teoriju jebkura kompleksā savienojuma molekulā viens no joniem, parasti pozitīvi lādētais jons, ieņem centrālo vietu un to sauc par kompleksa veidotāju jeb par centrālo jonu. Tam tieši apkārt izvietots jeb, kā saka, koordinēts

noteikts skaits pretēji lādētu jonu vai elektroneitrālu molekulu. Šos pretēji lādētos jonus vai neitrālās molekulas sauc par ligandiem (jeb adendiem), un tie veido savienojuma iekšējo koordinācijas sfēru. Pārējie joni, kas neietilpst iekšējā sfērā, atrodas lielākā attālumā no centrālā jona un veido ārējo koordinācijas sfēru. Centrālo jonu ietverošo ligandu skaitu sauc par koordinācijas skaitli.



Alfrēds Verners
(1866—1919)

Kompleksā savienojuma iekšējā sfēra šķīšanas procesos diezgan lielā mērā saglabā stabilitāti. Iekšējās sfēras robežas attēlo ar kvadrātiekvāmi. Joni, kas atrodas ārējā sfērā, šķīdumos viegli atšķeļas. Tāpēc uzskata, ka iekšējā sfērā joni saistīti nejonogēni, bet ārējā sfērā — jonogēni. Tā, piemēram, kompleksajam sālim ar sastāvu $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ir šāda koordinācijas formula: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Šī savienojuma iekšējā sfēra sastāv no centrālā atoma — platīna atoma, kura oksidēšanas pakāpe ir +4, un hlorīdjoniem, bet kālija joni atrodas ārējā sfērā.

Nav jādoma, ka kompleksie savienojumi vienmēr sastāv no joniem. Istenībā kompleksa sastāvā ietilpstošo atomu un jonu efektīvie lādiņi parasti ir nelieli. Tāpēc pareizāk būtu lietot terminu «centrālais atoms». Priekšstati par to, ka saitei kompleksajos savienojumos ir jonu daba, zināmā mērā ir formāli, tomēr tie ērti izmantojami komplekso savienojumu klasifikācijā un to lādiņu noteikšanā, kā arī tie rada iespēju kvalitatīvi paredzēt dažādu savienojumu īpašības.

A. Vernera izstrādātā koordinācijas teorija ir vadošā teorija komplekso savienojumu ķīmijā arī mūsdienās. Laika gaitā mainījušies un precizēti tikai priekšstati par spēkiem, kas darbojas starp centrālo atomu un ligandiem (sk. 206. §). Ar šīs teorijas plašo izmantošanu izskaidrojams tas, ka kompleksos savienojumos bieži sauc arī par koordinācijas savienojumiem.

Komplekso savienojumu koordinācijas formulu noteikšanai izmanto vairākas metodes.

Divkāršas apmaiņas reakcijas metode. Pēc šīs metodes tika noteikta šādu platīna komplekso savienojumu struktūra: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$.

Ja iedarbojas uz savienojuma $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ šķīdumu ar AgNO_3 šķīdumu, tad viss tajā esošais hlors nogulsņējas sudraba hlorīda veidā. Acīmredzot visi četri hlorīdjonu atrodas ārējā sfērā, un

iekšējā sfēra sastāv tikai no amonjaka molekulām. Tātad šī savienojuma koordinācijas formula ir $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$. No savienojuma $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ šķīduma sudraba nitrāts izgulsnē tikai pusi hlora, t. i., šī savienojuma ārējā sfērā atrodas tikai divi hlorīdioni, bet pārējie divi hlorīdioni kopā ar četrām amonjaka molekulām ietilpst iekšējās sfēras sastāvā. Tāpēc šī savienojuma koordinācijas formula ir $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Savienojuma $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ šķīdums, reaģējot ar AgNO_3 , neveido nogulsnes. Tātad šī savienojuma sastāvu izsaka formula $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$. Visbeidzot, no savienojuma $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ šķīduma sudraba nitrāts arī neizgulsnē AgCl , tomēr apmaiņas reakcijās var konstatēt, ka šķīdumā ir kālija joni. Tāpēc var secināt, ka šī savienojuma formula ir $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

Vielas atšķaidīta šķīduma molārās elektrovadītspējas* noteikšanas metode. Kompleksā savienojuma molārās elektrovadītspējas μ vērtību lielā atšķaidījumā nosaka tikai radušos jonu lādiņš un skaits. Savienojumiem, kuri satur komplekso jonu un vienkāršu katjonu vai anjonu, ir spēkā šāda aptuvena sakarība.

<i>Jonu skaits, kuros sadalās elektrolīta molekula</i>	<i>Molārā elektrovadītspēja μ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)</i>
2	100
3	250
4	400
5	500

Elektrovadītspējas mērījumi apstiprina, ka iepriekš dotās platīna komplekso savienojumu koordinācijas formulas ir pareizas. Šo savienojumu elektrovadītspēja mainās tā, kā parādīts diagrammā (155. att.). Pirmajam savienojumam $\mu \approx 500$; tas norāda, ka šī savienojuma disociācijas procesā rodas pieci joni un ka šī savienojuma koordinācijas formula ir $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$. Pakāpeniski aizvietojo iekšējā sfērā NH_3 molekulas ar Cl^- joniem, elektrovadītspēja samazinās. Minimāla elektrovadītspēja ir neelektrolītam $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$. Savienojumam $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ elektrovadītspēja ir lielāka un tās vērtība atbilst tāda savienojuma elektrovadītspējai, kurš disociējot veido trīs jonus.

Rentgenstruktūranalīzes metode. Tādam kompleksajam savienojumam, kurš ir kristāliskā stāvoklī, koordinācijas formulu var tieši noteikt, pēc rentgenstruktūranalīzes metodes nosakot atomu un molekulu savstarpējo stāvokli kristālā. Taču šajā nolūkā nepieciešams izaudzēt pietiekami lielu regulāras for-

* Šķīduma molārā elektrovadītspēja μ vienāda ar tāda šķīduma tilpuma elektrovadītspēju, kurā ir 1 mol vielas un kurš ieslēgts starp elektrodiem, kas atrodas 1 cm attālumā viens no otra. Molārās elektrovadītspējas μ vienība ir $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

mas kristālu, bet tas ne vienmēr ir iespējams.

Pazīstamas arī vairākas citas fizikāli ķīmiskas metodes kompleksu savienojumu koordinācijas formulu noteikšanai.

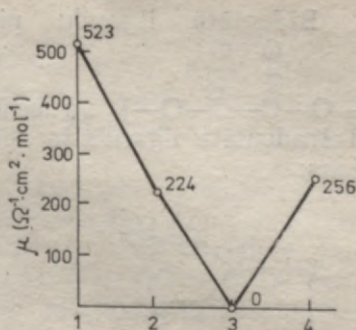
Izanalizējis, kādi koordinācijas skaitļi ir daudziem kompleksajiem savienojumiem, A. Verners secināja, ka centrālā jona lādiņš (jeb, precīzāk, centrālā atoma oksidēšanas pakāpe) ir galvenais faktors, kas ietekmē koordinācijas skaitli. Raksturīgākie koordinācijas skaitļi (ja kompleksais savienojums ir šķīduma veidā) un centrālā jona lādiņš:

Centrālā jona lādiņš	Koordinācijas skaitlis
+1	2
+2	4, 6
+3	6, 4
+4	8

Ar pustrekniem cipariem atzīmēti biežāk sastopamie koordinācijas skaitļi tiem gadījumiem, kad iespējamas divas dažāda tipa koordinācijas. Koordinācijas skaitlis 6 sastopams Pt^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} kompleksajos savienojumos, koordinācijas skaitlis 4 — Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} kompleksajos savienojumos, koordinācijas skaitlis 2 — Ag^{+} , Cu^{+} kompleksajos savienojumos. Dotie koordinācijas skaitļi atbilst maksimālajam koordinācijas sfēras piesātinājumam un attiecas uz koordinatīvi piesātinātiem savienojumiem. Taču šķīdumos ne vienmēr ir tādi apstākļi, kādi nepieciešami, lai rastos koordinatīvi piesātināti savienojumi, un tad veidojas koordinatīvi nepiesātināti kompleksie savienojumi, kuros ir mazāki koordinācijas skaitļi.

Koordinācijas skaitlis nav konkrētam kompleksa veidotājam nemainīgs lielums — to nosaka arī liganda daba, tā elektronstruktūra. Pat vieniem un tiem pašiem kompleksa veidotājiem un ligandiem koordinācijas skaitlis ir atkarīgs arī no komponentu agregātstāvokļa, no to koncentrācijas un no šķīduma temperatūras.

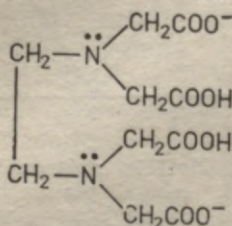
Ligandus, kas iekšējā koordinācijas sfērā ieņem vienu vietu, sauc par *monodentātiem ligandiem*. Eksistē arī ligandi, kas iekšējā sfērā ieņem divas vai vairākas vietas. Tādus ligandus sauc par *bidentātiem* vai *polidentātiem ligandiem*.



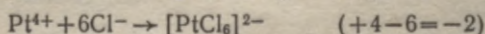
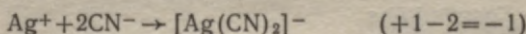
155. att. Molārās elektrovadītspējas μ maiņa platīna(IV) kompleksu savienojumu rindā:

- 1 — $[Pt(NH_3)_4]Cl_4$;
- 2 — $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$;
- 3 — $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$;
- 4 — $K_2[PtCl_6]$.

Bidentātu ligandu piemēri ir oksalātsjons $C_2O_4^{2-}$ (jeb $\begin{array}{c} O \quad O \\ || \quad || \\ -O-C-C-O- \end{array}$) un etilēndiamīna $NH_2CH_2CH_2NH_2$ molekula. Tetradentāts ligands ir etilēndiamīntetraetiķskābes divlādiņu anjons:



Kompleksā jona lādiņš vienāds ar to veidojošo vienkāršo jonu lādiņu algebrisko summu. Piemērs:



Kompleksa sastāvā ietilpstošās elektroneitrālās molekulas, piemēram, NH_3 , H_2O , C_2H_4 , neietekmē tā lādiņa lielumu. Tāpēc, nosakot kompleksu jonu lādiņu, šīs molekulas var neņemt vērā. Savukārt kompleksa veidotāja lādiņu viegli aprēķināt pēc kompleksā jona lādiņa un kompleksā esošo ligandu lādiņa.

Neitrālās molekulas vai anjonus, kas atrodas kompleksā savienojuma iekšējā sfērā, var pakāpeniski aizvietot ar citām molekulām vai anjoniem. Tā, piemēram, kompleksajā sāļi $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ aizvietojojot amonjaka molekulas ar NO_2^- joniem, iegūst šādus savienojumus: $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$. Sprotams, ka šādas aizvietošanas procesā pakāpeniski mainās arī kompleksā jona lādiņš, no +3 jonom $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ samazinoties līdz -3 jonom $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

204. Kompleksu savienojumu galvenie tipi. Kompleksu savienojumu nomenklatūra. Kompleksu savienojumu galvenie tipi ir šādi.

Amonjakāti. Amonjakāti ir tādi kompleksie savienojumi, kuros ligandi ir amonjaka molekulas, piemēram: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Pazīstami arī kompleksie savienojumi, kuri analogi amonjakātiem un kuros ligandi ir amīnu molekulas — CH_3NH_2 (metilamīns), $C_2H_5NH_2$ (etilamīns), $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (etilēndiamīns, ko nosacīti apzīmē ar En) u. c. Šādus kompleksus savienojumus sauc par **aminātiem**.

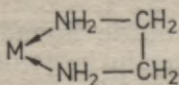
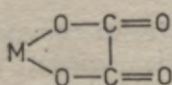
Akvokompleksi. Tie ir tādi kompleksie savienojumi, kuros ligandi ir ūdens molekulas — $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ u. c. Ūdens šķīdumā esošo hidratēto katjonu sastāvā kā centrālais posms ir akvokompleksi. Kristāliskā stāvoklī dažādi

akvokompleksi saista arī kristalizācijas ūdens molekulas, piemēram: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kristalizācijas ūdens molekulas neietilpst iekšējās sfēras sastāvā, tās saistītas vājāk nekā koordinētās ūdens molekulas, un tās karsējot vieglāk atdalās.

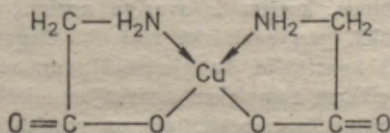
Acidokompleksi. Šajos kompleksos par ligandiem ir anjoni. Pie acidokompleksiem pieder dubultsāļu tipa kompleksi, piemēram, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (tos vār uzskatīt par divu sāļu saistišanās produktu — $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ utt.), kompleksās skābes, piemēram, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$, hidroksokompleksi, piemēram, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ u. c.

Starp šīm klasēm pastāv arī pārejas rindas, kurās ietilpst kompleksi ar dažādiem ligandiem. Par tādiem kompleksiem jau minēts (sk. 554. lpp.). Pārejas rinda starp platīna(II) amonjakātiem un acidokompleksiem: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$.

Cikliskie kompleksie savienojumi jeb helātu kompleksie savienojumi. Tie satur bidentātu vai polidentātu ligandu, kas satver centrālo atomu it kā vēža spīlēs:

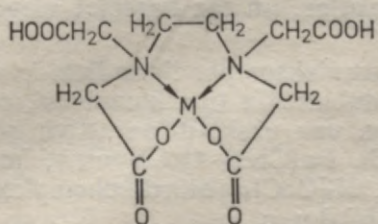


Šajos kompleksos ar simbolu M apzīmēts metāla atoms, bet ar bultiņu — donorakceptorā saite. Šādu kompleksu piemēri ir dzelzs(III) oksalātkomplekss $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ un platīna(IV) etilēndiamīnkomplekss $[\text{PtEn}_3]^{4+}$. Pie helātu kompleksajiem savienojumiem pieder arī iekšēji kompleksie savienojumi, kuros centrālais atoms ietilpst cikla sastāvā un veido ar ligandiem dažāda tipa kovalentās saites — donorakceptorās saites un parastās kovalentās saites (izmantojot atomu nesapārotos elektronus). Šāda veida kompleksi sevišķi raksturīgi aminokarbonskābēm. To vienkāršākais pārstāvis — aminoetiķskābe (glicīns) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ veido helātus iedarbībā ar Cu^{2+} , Pt^{2+} , Rh^{3+} joniem, piemēram:



Pazīstami arī kompleksi, kuros ligandi ir sarežģītāka sastāva aminokarbonskābes un to analogi. Šādus ligandus sauc par kompleksoniem. Etilēndiamīntetraetiķskābes divlādiņu anjons

(sk. 554. lpp.), ko dinātrija sāls veidā sauc par *kompleksu III* jeb *trilonu B*, ar divvērtīgu metālu veido šāda tipa kompleksu:



Helātu savienojumiem raksturīga sevišķi liela stabilitāte, jo centrālo atomu tajos it kā «bloķē» cikliskais ligands. Vislielākā stabilitāte ir helātiem ar pieclocēkļu un sešlocēkļu cikliem. Kompleksoni tik cieši saista metālu katjonus, ka to klātienē izšķīst tādas slikti šķīstošas vielas kā kalcija sulfāts un bārija sulfāts, kalcija oksalāts un kalcija karbonāts. Tāpēc tos izmanto ūdens mīkstināšanai, «lieko» metāla jonu «maskēšanai» krāsošanā un krāsainās fotofilmas izgatavošanā. Šos savienojumus plaši lieto arī analītiskajā ķīmijā.

Daudzi helātu tipa organiskie ligandi ir ļoti jutīgi un specifiski reaģenti uz pārejas metālu katjoniem. Pie tiem pieder, piemēram, diacetildioksīms, ko Ļ. Čugajevs ieteicis lietot par reaģentu uz Ni^{2+} un Pd^{2+} joniem.

Ļevs Čugajevs pieder pie izcilākajiem padomju ķيميķiem. Viņš dzimis Maskavā un 1895. gadā beidzis Maskavas universitāti. No 1904. līdz 1908. gadam viņš bijis profesors Maskavas Augstākajā tehniskajā skolā, no 1908. līdz 1922. gadam — neorganiskās ķīmijas profesors Pēterburgas universitātē un vienlaikus (no 1909. gada) — organiskās ķīmijas profesors Pēterburgas Tehnoloģiskajā institūtā. Viņš nodarbojies ar pārejas metālu kompleksu savienojumu ķīmijas pētīšanu, it īpaši ar plātinmetālu kompleksu savienojumu pētīšanu. Viņš atklājis daudzus jaunus kompleksus savienojumus, kuriem ir svarīga nozīme gan teorētiskā, gan praktiskā ziņā. Ļ. Čugajevs pirmais konstatēja, ka pieclocēkļu un sešlocēkļu cikliem kompleksu savienojumu iekšējā sfērā piemīt īpaša stabilitāte, un noteica plātina (IV) amonjakātu skābās un bāziskās īpašības. Viņš bija viens no pirmajiem, kas ieviesa organisko reaģentu izmantošanu analītiskajā ķīmijā. Viņš daudz pūļu veltījis, lai organizētu un attīstītu plātina un plātin-



Levs Čugajevs
(1873—1922)

metālu ieguves un pārstrādes rūpniecību Padomju Savienībā. Viņš radījis lielu savas tēvzemes ķīmiķu neorganiku skolu, kuri darbojās komplekso savienojumu ķīmijā.

Helātu savienojumiem ir liela nozīme arī dabā. Tā, piemēram, hemoglobīns sastāv no kompleksa — hema, kas saistīts ar olbaltumvielu — globīnu. Hemā centrālais jons ir Fe^{2+} jons, bet tam apkārt koordinēti četri slāpekļa atomi, kas ietilpst sarežģīta liganda sastāvā, kuram ir cikliski grupējumi. Hemoglobīns apgriezeniski piesaista skābekli un no plaušām pa asinsrites sistēmu to piegādā visiem audiem. Hlorofils, kas piedalās augos norisošajos fotosintēzes procesos, veidots analogi, bet centrālais jons tajā ir Mg^{2+} jons.

Visu minēto komplekso savienojumu klašu pārstāvji satur vienu centrālo atomu, t. i., tie ir vienkodolu kompleksi. Taču sastopami arī kompleksi ar sarežģītāku struktūru, kuri satur divus un vairākus centrālos atomus, kas var būt viena elementa vai dažādu elementu atomi. Šos kompleksus sauc par daudzkodolu kompleksiem.

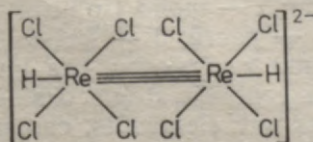
Ir dažādi daudzkodolu kompleksu tipi.

Kompleksi ar tiltiņveida atomiem vai atomu grupām, piemēram, ar tiltiņveida hlora atomiem $\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}\text{:—}$ (hloro), skābekļa atomiem

$\text{—}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{—}$ (okso), ar tiltiņveida grupām $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{:—}$ (amino), $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{:—}$ (hidrokso).

Tā, piemēram, komplekss $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{—OH}] \rightarrow (\text{NH}_3)_5\text{Cr}[\text{Cl}]_5$ ir bikodolu komplekss ar vienu tiltiņveida hidroksogrupu. Pie līdzīgiem savienojumiem pieder arī dimērs Al_2Cl_6 (sk. 602. lpp.).

Klastera tipa kompleksi, kuros metāla atomi tieši saistīti cits ar citu. Tas novērojams, piemēram, dimēros $(\text{CO})_5\text{Mn—Mn}(\text{CO})_5$ un $[\text{Re}_2\text{H}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. Otrajā no šiem savienojumiem starp rēnija atomiem ir trīskāršā saite:



Pie daudzkodolu kompleksajiem savienojumiem pieder arī izopoliskābes un heteropoliskābes.

Izopoliskābes rodas, savienojoties vienas un tās pašas skābekli saturošās skābes diviem vai vairākiem atlikumiem, ja starp tiem veidojas skābekļa tiltiņi. Pie tām pieder dihromskābe $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pirofosforskābe $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, tetrabor-skābe $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, kā arī polisilicijskābes, no kurām veidojas silikāti.

Heteropoliskābes satur ne mazāk kā divas dažādas skābes vai oksīdus (nemetāla un metāla atvasinājumus) un lielu skaitu ūdens molekulu (līdz 30 ūdens molekulu). Liela nozīme analītiskajā ķīmijā ir šādām heteropoliskābēm:

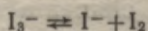
fosformolibdēnskābei $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$,

fosforvolframskābei $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$,

silīcijmolibdēnskābei $H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$,

silīcijvolframskābei $H_4SiO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$.

Pazīstami tikai nedaudzi kompleksi, kuros koordinācijas centrs ir anjons. Tie ir polihalogenīdi, kas satur anjonus $[I \cdot xI_2]^-$ (kur x ir no 1 līdz 4) vai $[Br \cdot xBr_2]^-$ (kur x ir 1 vai 2). Eksistē arī jauktie polihalogenīdu anjoni $[I \cdot Br_2]^-$, $[I \cdot Cl_2]^-$. Liela nozīme to veidošanā ir polarizācijai — jo lielāka intensitāte ir polarizējošai mijiedarbībai starp anjonu E^- un molekulu E_2 , jo stabilāks ir komplekss. Tieši tāpēc visstabilākie no tiem ir polijodīdi (I_2 molekulas viegli polarizējas), bet polifluorīdi nav iegūti. Sakarā ar to, ka šķīdumā iestājas līdzsvars



polijodīda šķīdums uzrāda brīva joda īpašības.

Komplekso savienojumu nosaukumu veidošanā pastāv vairākas metodes. Viena no tām ir sena tradīcija nosaukt savienojumus to zinātnieku uzvārdos, kuri šos savienojumus atklājuši. Tādējādi gan tiek izrādīta cieņa zinātniekiem, taču šādi savienojumu nosaukumi grūti iegaumējami. Norādīsim svarīgāko komplekso savienojumu tipu nomenklatūru, ko ieteikusi Starptautiskā teorētiskās un praktiskās ķīmijas apvienība (IUPAC).

Kompleksā savienojuma nosaukumu veido, vispirms nosaucot ārējās sfēras katjonu, bet pēc tam norādot iekšējās sfēras sastāvu.

Iekšējā sfērā vispirms nosauc anjonus, pieliekot to latīņu nosaukumam galotni «o». Piemērs: Cl^- — *hloro*, CN^- — *ciano*, SO_3^{2-} — *sulfito*, OH^- — *hidrokso* utt. Tad nosauc neitrālos ligandus, pie tam lieto šādus apzīmējumus: koordinētajām amonjaka molekulām — *amīn*, ūdens molekulām — *akvo*. Ligandu skaitu norāda ar grieķu valodas skaitļu vārdiem: 1 — *mono* (to bieži vien nemin), 2 — *di*, 3 — *tri*, 4 — *tetra*, 5 — *penta*, 6 — *heksa*. Tad norāda centrālā atoma latīņu nosaukumu ar izskaņu *-āts* un ar romiešu ciparu, ko liek iekavās, norāda centrālā atoma oksidēšanas pakāpi. Ja kompleksais savienojums nav elektrolīts, centrālajam atomam neuzrāda oksidēšanas pakāpi, jo to viennozīmīgi var noteikt, pamatojoties uz to, ka komplekss ir elektroneitrāls. Ja centrālais atoms ietilpst katjona sastāvā, tad aiz elementa nosaukuma iekavās norāda tā oksidēšanas pakāpi. Piemēri:

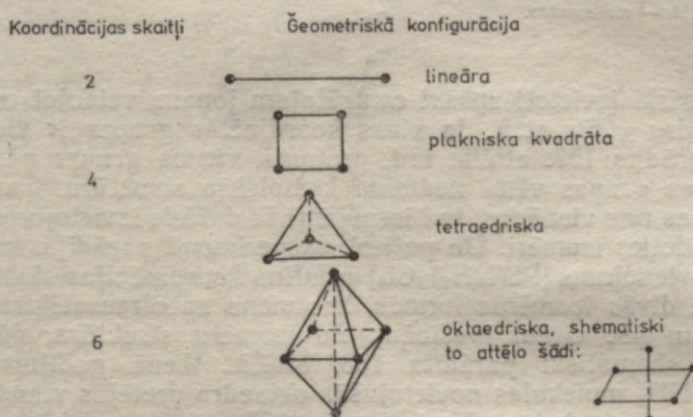
$K_3[Fe(CN)_5NH_3]$ — kālija pentacianoamīnferāts (III)

$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ — amonija dihidroksotetrahloroplatināts (IV)

$[Cr(H_2O)_3F_3]$ — trifluorotriakvohroms

[Co(NO₂)₂Cl(NH₃)₃] — dinitrohlorotriamīnkobalts
 [Pt(NH₃)₄Cl₂]Cl₂ — dihlorotetraamīnplatīna (IV) hlorīds
 [Ag(NH₃)₂]Cl — diamīnsudraba (I) hlorīds

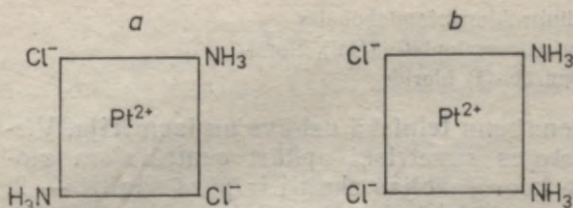
205. Komplekso savienojumu telpiskā uzbūve un izomērija. Vienādi ligandi telpā izvietojas simetriski apkārt centrālajam atomam. Biežāk sastopamie koordinācijas skaitļi ir pāra skaitļi — 2, 4, 6. Tiem atbilst šādas ģeometriskās konfigurācijas:



Pirmos pareizos priekšstatus par komplekso savienojumu telpisko konfigurāciju formulēja A. Verners. Viņš pamatojās uz eksperimentos iegūto izomēru skaitu, ja kompleksā ir divi vai vairāki atšķirīgi ligandi, un salīdzināja to ar iespējamo izomēru skaitu, kas atbilst tai vai citai iespējamai konfigurācijai. Tā, piemēram, koordinācijas skaitlim 4 un tetraedriskai konfigurācijai visi ligandu stāvokļi attiecībā pret centrālo atomu ir ekvivalenti. Tādēļ tetraedriskajiem [MA₂B₂] tipa kompleksiem (kur M — centrālais atoms, bet A un B — ligandi) nav izomēru. Citāds stāvoklis ir platīna (II) kompleksiem. Tā, piemēram, savienojums [Pt(NH₃)₂Cl₂] sastopams divās izomērās formās, kas atšķiras pēc krāsas, šķīdības, dipolmomenta, reaģētspējas un iegūšanas metodēm. No tā arī izdarīts secinājums, ka ligandi apkārt centrālajam atomam izvietoti plakniska kvadrāta veidā, jo [MA₂B₂] tipa savienojumiem tieši šādā konfigurācijā iespējami divi izomēri. Vienā no kompleksa [Pt(NH₃)₂Cl₂] izomēriem (*trans*-izomērs) hlora atomus atdala centrālais atoms, bet otrā izomērā (*cis*-izomērs) — tie atrodas blakus, centrālā atoma vienā pusē (156. att.).

Palielinoties dažādu aizvietotāju skaitam, izomēru skaits pieaug un [MABCD] tipa savienojumiem plakniska kvadrāta konfigurācijā iespējami jau trīs izomēri.

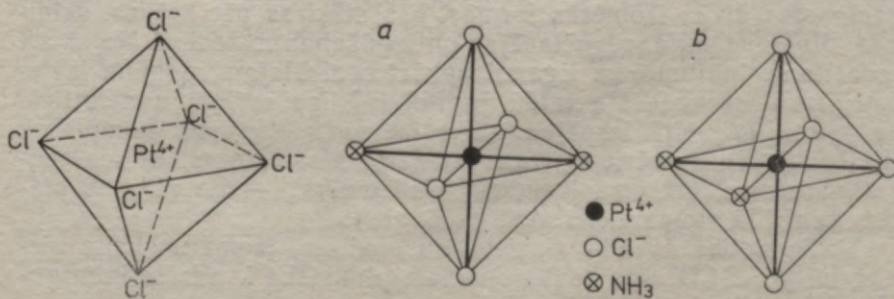
Pētot izomērijas parādību kompleksiem savienojumiem, kuru koordinācijas skaitlis ir 6, A. Verners pieņēma, ka šajā gadījumā



156. att. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ izomēru telpiskā uzbūve:
a — *trans*-izomērs; *b* — *cis*-izomērs.

ligandi simetriski izvietoti apkārt centrālajam jonam, veidojot regulāru oktaedru (157. att.). Ja visas koordinētās grupas ir vienādas, kā parādīts 157. attēlā, tad, protams, vienas grupas pārvietošana citas grupas vietā nemaina kompleksa struktūru. Turpretī, ja grupas nav vienādas, tad iespējams to dažāds izvietojums, tāpēc var veidoties izomēri. Un patiesi, eksperimenti parādīja, ka, piemēram, savienojums $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ (platīna koordinācijas skaitlis 6) eksistē divās izomērās formās, kas viena no otras atšķiras pēc krāsas un pēc citām īpašībām. Šo izomēru struktūra, pēc A. Vernera, shematiski parādīta 158. attēlā. Vienā gadījumā (158. att. *a*) NH_3 molekulas novietojušās oktaedra pretējās virsotnēs (*trans*-izomērs), bet otrā gadījumā (158. att. *b*) — blakus esošās virsotnēs (*cis*-izomērs). Līdzīga veida telpiskā izomērija novērojama arī vairākiem citiem kompleksiem, kuru iekšējā sfērā ir seši ligandi.

A. Vernera pieņēmumus, ka kompleksiem ar koordinācijas skaitli 6 ir oktaedriskā uzbūve, pilnīgi apstiprināja atbilstošo savienojumu kristālu rentgenogrāfiskie pētījumi. 159. attēlā parādīts kompleksā sāls $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ kristālrežģis. Sajā sāļi kompleksie joni $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ atrodas kuba virsotnēs un skaldņu centros, pie tam hlorklioni kompleksā izvietoti regulāra oktaedra virsotnēs. Tādējādi

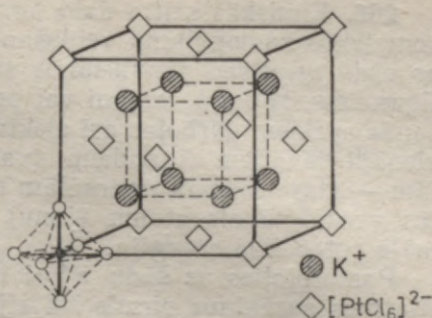


157. att. Kompleksā jona $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ telpiskā uzbūve.

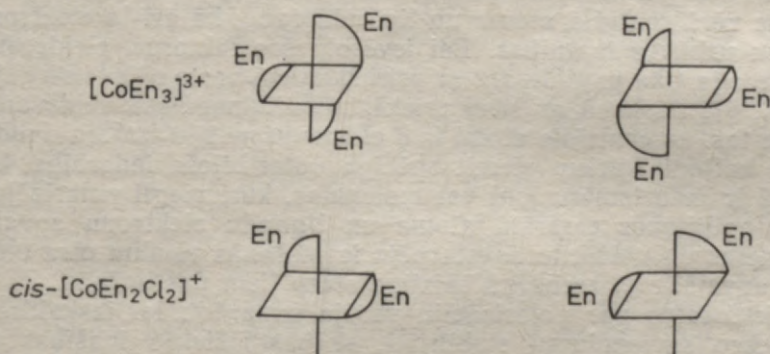
158. att. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_4$ izomēru telpiskā uzbūve:
a — *trans*-izomērs; *b* — *cis*-izomērs.

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ jons ne vien saglabājas šķīdumos, bet arī veido patstāvīgu struktūrvienību kristālrežģī.

Pie ģeometriskās izomērijas var pieskaitīt arī spoguļizomēriju (optisko izomēriju), kas aplūkota pie organiskajiem savienojumiem (sk. 437. lpp.). Tā, piemēram, kompleksi $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$ (kur En — etilēndiamīns) un *cis*- $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ eksistē divu spoguļizomēru — optisko anti-podu veidā:



159. att. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ kristālrežģis.



Vēl bez ģeometriskās izomērijas pazīstami arī citi komplekso savienojumu izomērijas veidi, kurus nosaka atšķirīgs ligandu novietojums un saistība kompleksa iekšējā sfērā.

Hidrātu izomērija sastopama, ūdens molekulām pārejot no iekšējās sfēras ārējā sfērā, piemēram, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kompleksa krāsa pie tam mainās no zilīviolas savienojumam $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ līdz gaiši zaļai savienojumam $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sk. arī 622. lpp.).

Jonizācijas izomēriju nosaka dažāds jonu izvietojums iekšējā un ārējā sfērā, piemēram: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ un $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

Koordinācijas izomērija saistīta ar ligandu pāreju no viena kompleksa veidotāja pie cita: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ un $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \times [\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Starp kompleksajiem savienojumiem sastopami arī polimēri. Tā, piemēram, savienojumam ar sastāvu $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ atbilst izomērie *cis*-monomērs un *trans*-monomērs $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, dimēri $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}] \times [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ un trimērs $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$.

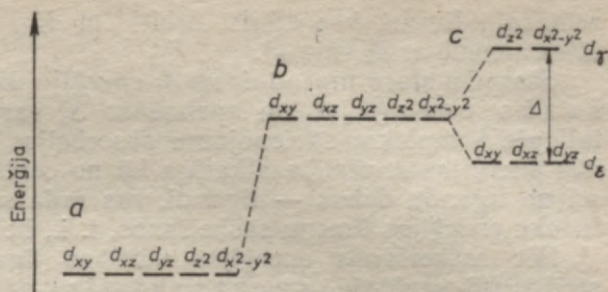
206. **Kīmiskās saites daba kompleksajos savienojumos.** Daudzu komplekso savienojumu veidošanos stipri vispārīgi var izskaidrot ar elektrostatisko pievilkšanos starp centrālo metāla katjonu un ligandiem, ko veido anjoni vai polāras molekulas. Līdz ar pievilkšanās spēkiem darbojas arī elektrostatiskie atgrūšanās spēki starp vienādi lādētiem ligandiem (vai attiecībā uz polārām molekulām — starp vienādi orientētām molekulām). Tā rezultātā izveidojas visstabilākais atomu (jonu) grupējums, kuram piemīt minimālā potenciālā enerģija.

Pamatojoties uz šādu elektrostatisko modeli, kvantitatīvus aprēķinus pirmie izdarīja V. Kosels un A. Magnuss, kuri pieņēma, ka joni ir nedeformējamas lodītes, un uzskatīja, ka to mijiedarbība notiek saskaņā ar Kulona likumu. Šo aprēķinu rezultāti pietiekami labi atspoguļoja sakarību starp koordinācijas skaitli un centrālā jona lādiņu. Tomēr elektrostatiskā teorija nespēja izskaidrot kompleksu veidošanās selektivitāti (specifiskumu), jo tā neņēma vērā centrālā atoma un ligandu dabu, kā arī to elektronu apvalku uzbūves īpatnības. Lai ievērotu šos faktorus, elektrostatiskā teorija tika papildināta ar priekšstatiem par polarizāciju (sk. 46. §). Saskaņā ar šiem priekšstatiem kompleksa veidošanos veicina tas, ka centrālie atomi ir d elementu nelielu izmēru daudzlādiņu katjoni, kuriem piemīt spēcīga polarizējoša iedarbība, bet ligandi ir lielu izmēru joni vai molekulas, kuri viegli polarizējas. Šādos gadījumos centrālā atoma un ligandu elektronu apvalki deformējas un notiek to savstarpēja iespiešanās vienam otra elektronu apvalkā. Tā rezultātā saistība starp tiem pastiprinās.

Priekšstatus par polarizāciju varēja izmantot, lai izskaidrotu komplekso savienojumu stabilitāti, skābās-bāziskās īpašības un oksidējošās-reducējošās īpašības, taču daudzas citas īpašības tie nevarēja izskaidrot. Tā, piemēram, no elektrostatiskās teorijas viedokļa visiem kompleksiem, kuriem koordinācijas skaitlis ir 4, jābūt ar tetraedrisku uzbūvi, jo tieši šādā konfigurācijā ligandu savstarpējā atgrūšanās ir visvājāka. Taču īstenībā, kā jau zināms, daži šāda veida kompleksi, piemēram, platīna(II) kompleksi, izveido plaknisku kvadrātu. Elektrostatiskā teorija nespēj izskaidrot komplekso savienojumu reaģētspējas īpatnības, to magnētiskās īpašības un krāsu. Komplekso savienojumu uzbūves un īpašību precīzāku un pilnīgāku izskaidrojumu var iegūt, tikai pamatojoties uz kvantu mehānikas priekšstatiem par atomu un molekulu uzbūvi.

Tagad komplekso savienojumu uzbūves izskaidrošanā pēc kvantu mehānikas priekšstatiem pastāv vairākas pieejas.

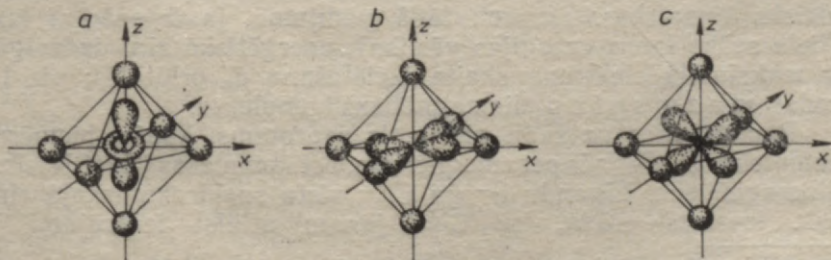
Kristāliskā lauka teorija pamatojas uz priekšstatu par elektrostatiskās dabas mijiedarbību starp centrālo jonu un ligandiem. Tomēr atšķirībā no vienkāršās jonu teorijas šajā teorijā ņem vērā arī d orbitāļu atšķirīgo telpisko izvietojumu (sk. 20. att. 81. lpp.) un ar to saistītās centrālā atoma d elektronu atšķirīgās enerģijas izmaiņas, kuras izraisa šo elektronu atgrūšanās no ligandu elektronu mākoņiem.



160. att. Centrālā jona d orbitāļu enerģijas līmeņu shēma:

a — brīvs jons, b — jons hipotētiskā sfēriskā laukā; c — jons ligandu oktaedriskā laukā.

Aplūkosim centrālā jona d orbitāļu stāvokli. Brīvā jonā elektroniem, kas atrodas katrā no piecām d orbitālēm, piemīt vienāda enerģija (160. att. a). Iedomāsimies, ka ligandi rada vienmērīgu sfērisku elektrostātisko lauku, kura centrā atrodas centrālais jons. Šajā hipotētiskajā gadījumā d orbitāļu enerģija ligandu izraisītās atgrūšanās dēļ pieaug par vienādu vērtību, t. i., visas d orbitāles enerģētiskā ziņā ir līdzvērtīgas (160. att. b). Istenībā tomēr ligandi neiedarbojas vienādi uz dažādām d orbitālēm — ja orbitāle atrodas tuvu ligandam, tajā esošā elektrona enerģija pieaug ievērojami vairāk nekā tajā gadījumā, kad orbitāle atrodas tālāk no liganda. Tā, piemēram, ja ligandi ir oktaedriski izvietoti apkārt centrālajam jonam, visvairāk tiek atgrūsti tie elektroni, kas atrodas d_{z^2} un $d_{x^2-y^2}$ orbitālēs, kuras vērstas pret ligandiem (161. att. a un b); tāpēc to enerģija ir lielāka nekā hipotētiskā sfēriskā laukā. Turpretī d_{xy} , d_{xz} un d_{yz} orbitāles nav pavērstas pret šiem ligandiem, bet atrodas starp tiem (161. att. c), tāpēc šajās orbitālēs esošo elektronu enerģija ir mazāka nekā sfēriskā laukā. Tādējādi oktaedriskā ligandu laukā centrālā jona d līmenis sašķeļas divos enerģijas līmeņos (160. att. c) — augstākajā līmenī, kas atbilst orbitālēm d_{z^2} un $d_{x^2-y^2}$ (tās pieņemts apzīmēt ar d_y vai e_g), un

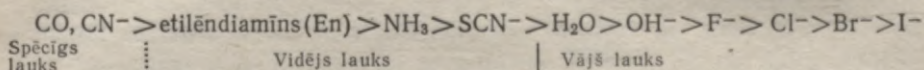


161. att. d_{z^2} orbitāles (a), $d_{x^2-y^2}$ orbitāles (b) un d_{xz} orbitāles (c) ligandu oktaedriskā laukā (ligandi nosacīti attēloti lodīšu veidā).

zemākajā līmenī, kas atbilst orbitālēm d_{xy} , d_{xz} un d_{yz} (šīs orbitāles apzīmē ar d_e vai t_{2g}).

Starpību starp līmeņu d_y un d_e enerģiju, ko sauc par sašķelšanās enerģiju un apzīmē ar Δ , var noteikt eksperimentāli pēc kompleksu savienojumu absorbcijas spektriem. Sašķelšanās enerģijas Δ vērtība atkarīga kā no centrālā atoma dabas, tā arī no ligandu dabas — ligandi, kas rada spēcīgu lauku, izraisa lielāku enerģijas līmeņu sašķelšanos, t. i., lielāku Δ vērtību.

Pēc sašķelšanās enerģijas vērtības ligandi izvietojas šādā secībā (tā sauktajā spektrokīmiskajā rindā*):



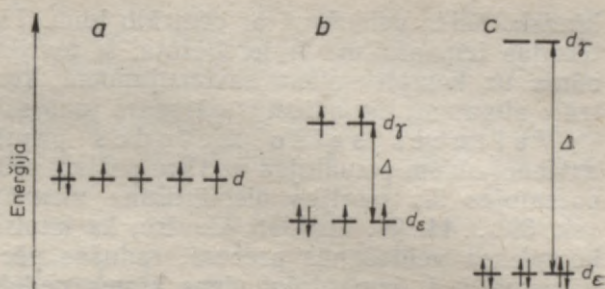
Šīs rindas sākumā atrodas ligandi, kas rada visspēcīgāko lauku, bet rindas beigās — ligandi, kas rada vāju lauku.

Centrālā jona elektroni izvietojas pa d orbitālēm tā, lai veidotos sistēma, kurai ir minimālā enerģija. To var panākt divējādi: elektroniem izvietojoties d_e orbitālēs, kas atbilst zemākai enerģijai, vai arī tiem vienmērīgi izvietojoties visās d orbitālēs saskaņā ar Hunda likumu (sk. 87. lpp.). Ja centrālā jona d orbitālēs esošo elektronu kopējais skaits nepārsniedz trīs, tad tie izvietojas zemākā enerģijas līmeņa d_e orbitālēs saskaņā ar Hunda likumu. Tā, piemēram, Cr^{3+} jonam, kuram ārējā līmeņa elektronu konfigurācija ir $3d^3$, katrs no trim d elektroniem aizņem vienu no trim d_e orbitālēm.

Citāds stāvoklis izveidojas, ja centrālā jona d orbitālēs atrodas lielāks skaits elektronu. Lai tos izvietotu saskaņā ar Hunda likumu, jāpaterē enerģija — daži elektroni jāpārvieto d_y orbitālēs. Ja turpretī izvietotu maksimālu elektronu skaitu d_e orbitālēs, netiktu ievērots Hunda likums, un tātad būtu nepieciešams enerģijas patēriņš, lai dažus elektronus pārvietotu orbitālēs, kurās jau ir pa vienam elektronam. Tāpēc tādā gadījumā, ja ir vājš lauks, t. i., ja ir nelielas sašķelšanās enerģijas vērtības, enerģētiskā ziņā izdevīgāks ir vienmērīgs d elektronu izvietojums visās d orbitālēs (saskaņā ar Hunda likumu); pie tam centrālajam jonam saglabājas liela spina vērtība, tāpēc izveidojas lielu spinu paramagnētisks komplekss. Turpretī tādā gadījumā, ja ir spēcīgs lauks (liela sašķelšanās enerģijas vērtība), enerģētiskā ziņā izdevīgāka ir maksimālā elektronu skaita izvietošana d_e orbitālēs; pie tam rodas maz spinu diamagnētisks komplekss.

Pamatojoties uz šādu pieeju, ir saprotams, kāpēc, piemēram, komplekss $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ir paramagnētisks, bet komplekss $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ — diamagnētisks. Ligandu F^- un CN^- vieta spektrokīmiskajā rindā (sk. iepriekš) rāda, ka CN^- jonam atbilst ievērojami lie-

* Ligandiem, kuriem ir tuvas sašķelšanās enerģijas vērtības, savstarpējais izvietojums var nedaudz mainīties, ja ir cits centrālais atoms vai arī, ja tikai mainās centrālā atoma oksidēšanas pakāpe.



162. att. Co^{3+} jona elektronu izvietojums d orbitālēs:

a — hipotētiskā sfēriskā laukā; b — ligandu vājā oktaedriskā laukā (komplekss $[\text{CoF}_6]^{3-}$); c — ligandu spēcīgā oktaedriskā laukā (komplekss $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$).

lāka sašķelšanās enerģija Δ nekā F^- jonam. Tāpēc aplūkojamajos kompleksos centrālā jona — Co^{3+} jona elektroni izvietojas d orbitālēs tā, kā tas parādīts 162. attēlā — komplekss $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ir lielu spinu komplekss, bet komplekss $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ — mazu spinu komplekss.

Līdz šim apskatījām kristāliskā lauka teorijas piemērojamību kompleksiem ar oktaedrisku ligandu izvietojumu (oktaedrisku koordināciju). Ar analoģu pieeju vai aplūkot arī tādu kompleksu īpašības, kuriem ir citāda, piemēram, tetraedriskā koordinācija.

Pamatojoties uz kristāliskā lauka teoriju, var izskaidrot ne tikai komplekso savienojumu magnētiskās īpašības, bet arī to specifisko krāsu. Tā, piemēram, kompleksā $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jonam Ti^{3+} ir viens d elektrons (elektronu konfigurācija d^1). Normālā (neierosinātā) stāvoklī šis elektrons atrodas vienā no d_e orbitālēm, bet, patērējot zināmu enerģijas daudzumu ($\Delta = 238 \text{ kJ/mol}$), to var ierosināt un tas var pāriet d_γ orbitālē. Šis pārejas procesā absorbētās gaismas viļņa garums, kas atbilst norādītajai enerģijai, ir vienāds ar 500 nm . Tas arī nosaka kompleksa $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ violeto krāsu. Līdz ar to kļūst saprotams, kāpēc tie kompleksi, kurus veido Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} un Cd^{2+} joni, ir bezkrāsaini — šiem joniem ir elektronu konfigurācija d^{10} , tātad visas d orbitāles ir aizpildītas un elektronu pāreja no d_e uz d_γ orbitālēm nav iespējama. Turpretī Cu^{2+} joni veido krāsainus kompleksus — šī jona elektronu konfigurācija ir d^9 , tādējādi viens no d_e elektroniem ierosinot var pāriet d_γ orbitālē.

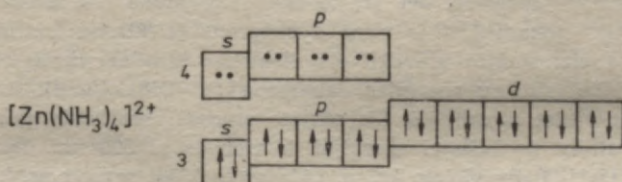
Lai gan kristāliskā lauka teorija sekmīgi varēja izskaidrot komplekso savienojumu magnētiskās īpašības, optiskās īpašības, kā arī dažas citas īpašības, tomēr pēc šīs teorijas nebija iespējams izskaidrot ligandu stāvokli spektroskopiskajā rindā, kā arī dažu komplekso savienojumu, piemēram, tā saukto «sendviču» tipa savienojumu — dibenzolhroma $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, ferocēna $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ un to analoģu — rašanās procesu. Tas izskaidrojams tādējādi, ka kristāliskā lauka teorija, ņemot vērā ligandu ietekmi uz centrālo jonu, neņem vērā ligandu sastāvā ietilpstošo elektronu līdzdalību

ķīmisko saišu veidošanā ar centrālo jonu. Tāpēc kristāliskā lauka teorijas izmantošana ir ierobežota, šī teorija galvenokārt attiecināma uz kompleksajiem savienojumiem, kuros saites starp centrālo atomu un ligandiem ir pārsvarā jonu saites.

Valences saišu metodes piemērošana kompleksiem savienojumiem pamatojas uz tiem pašiem priekšstatiem, uz kuriem pamatojas šīs teorijas piemērošana vienkāršiem savienojumiem (sk. 39...44. §). Turklāt jāievēro, ka ķīmiskās saites, kas rodas kompleksa veidošanās procesā, radušās pēc donorakceptorā mehānisma, t. i., izmantojot viena atoma nedalīto elektronu pāri un otra atoma brīvo orbitāli. Aplūkosim no šāda viedokļa dažu kompleksu savienojumu uzbūvi.

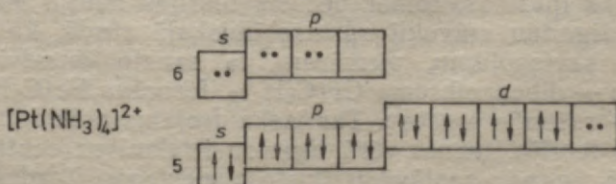
Amonjaka molekulā slāpekļa atoms atrodas sp^3 hibridizācijas stāvoklī, pie tam vienā no tā hibridizētajām orbitālēm atrodas nedalīts elektronu pāris. Tāpēc NH_3 molekulām savstarpēji iedarbojoties ar H^+ jonu pēc donorakceptorā mehānisma, rodas NH_4^+ jons, kuram ir tetraedriskā konfigurācija. Analogi veidots kompleksais $[BF_4]^-$ jons — tajā elektronu pāra donors ir F^- jons, bet tā akceptors ir bora atoms BF_3 molekulā, kuram ir neaizpildīta ārējās elektronu čaulas orbitāle un kurš kompleksa veidošanās procesā pāriet sp^3 hibridizācijas stāvoklī.

Tāda pati ģeometriskā konfigurācija (tetraedrs) ir dažiem cinka apakšgrupas elementu kompleksiem, piemēram, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[HgI_4]^{2-}$. Tā, piemēram, kompleksā $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ cinka jons ligandu elektronu pāriem (shēmā tie nosacīti attēloti ar punktiem) dod vienu $4s$ orbitāli un trīs $4p$ orbitāles:



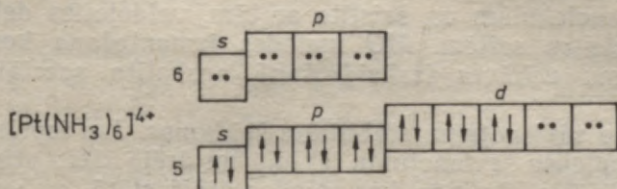
Vienlaikus notiek sp^3 hibridizācija, kas atbilst ligandu izvietojumam tetraedra virsotnēs (tetraedriskā koordinācija).

Tādi d elementu joni, kuriem ir četras aizpildītas d orbitāles (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+}), ja koordinācijas skaitlis ir 4, ligandu elektronu pāriem dod vienu $(n-1)d$ orbitāli, vienu ns orbitāli un divas np orbitāles, piemēram, kompleksā $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$:



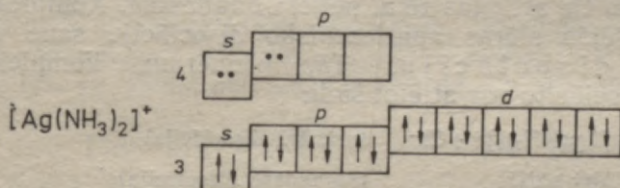
Sajā procesā notiek dsp^2 hibridizācija, kas atbilst ligandu izvietojumam kvadrāta virsotnēs (kvadrātiska koordinācija). Tāpēc tādiem kompleksiem kā, piemēram, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, ir plakniska kvadrāta struktūra.

Koordinācijas skaitlim 6 atbilst d^2sp^3 hibridizācija un oktaedrisks ligandu izvietojums. Šāda koordinācija ir, piemēram, platīna (IV) kompleksos:



Tāda pati oktaedriska koordinācija ir kompleksos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ u. c.

Koordinācijas skaitlim 2 atbilst sp tipa hibridizācija un lineāra ligandu koordinācija, piemēram, kompleksā $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



Apskatītie piemēri parāda, ka valences saišu metode labi izskaidro noteiktas koordinācijas skaitļu vērtības, kā arī komplekso daļiņu ģeometrisku formu. No šīs metodes viedokļa pareizi tiek izskaidrotas arī atšķirības komplekso savienojumu magnētiskajās īpašībās (diamagnētisms vai paramagnētisms). Tomēr dažas to īpašības (piemēram, absorbcijas spektrus) no VS metodes viedokļa nav iespējams apmierinoši izskaidrot. Protams, kompleksajos savienojumos mijiedarbība starp centrālo atomu un ligandiem neierobežojas tikai ar to, ka ligands atdod elektronus. Eksistē arī tādi ligandi, kas spēj saistīt metāla elektronus savās brīvajās orbitālēs, piemēram, brīvajās d orbitālēs (PF_3 molekulā vai SnCl_3^- jonā) vai neaizpildītajās irdinošajās orbitālēs (C_2H_4 , CO , NO molekulās). Tādus ligandus sauc par π akceptoriem, bet saiti, ko tie veido ar centrālo atomu, sauc par π datīvo saiti. Daudzu pēdējā laikā atklāto komplekso savienojumu uzbūvi, piemēram, «sendviču» tipa savienojumu uzbūvi (sk. 565. lpp.) nevar izskaidrot no VS metodes viedokļa.

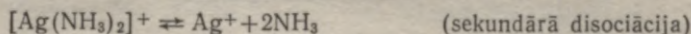
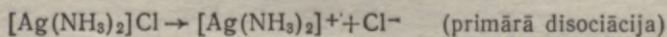
Molekulāro orbitāļu metode. Kompleksajos savienojumos molekulārās orbitāles veidojas pēc tā paša principa kā molekulārās orbitāles divatomu molekulās (sk. 45. §) un tām piemīt

tās pašas īpašības. Atšķirības izpaužas tādējādi, ka kompleksajos savienojumos molekulārās orbitāles ir daudzcentru delokalizētas orbitāles tāpat kā, piemēram, benzola molekulā (sk. 167. §).

Molekulāro orbitāļu metode tagad kļuvusi par vadošo, vislietderīgāko metodi kompleksu savienojumu uzbūves teorijā. Piemēram, tā sekmīgi izskaidro jau minēto sendviču tipa savienojumu uzbūvi un īpašības, piemēram, savienojumu $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ uzbūvi un īpašības, kuros centrālais atoms atrodas starp cikliskām organiskām molekulām un saistīts ar tām, veidojoties delokalizētām daudzcentru saitēm. *MO* metodes izmantošana komplekso savienojumu uzbūves izskaidrošanā apskatīta speciālās rokasgrāmatās.

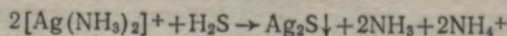
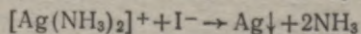
207. Komplekso savienojumu stabilitāte šķīdumos. Jau iepriekš uzsvērām, ka komplekso savienojumu iekšējā un ārējā sfēra stipri atšķiras pēc stabilitātes. Daļiņas, kas atrodas ārējā sfērā, ar komplekso jonu saistītas, galvenokārt darbojoties elektrostatiskajiem spēkiem, un tās ūdens šķīdumā viegli atšķeļas.

Šādu disociāciju sauc par primāro disociāciju. Tā norisinās gandrīz pilnīgi — pēc stipro elektrolītu disociācijas tipa. Ligandi, kas atrodas iekšējā sfērā, ar centrālo atomu saistīti ievērojami stiprāk, un tie atšķeļas tikai nelielā daudzumā. Kompleksā savienojuma iekšējās sfēras apgriezenisko disociāciju sauc par sekundāro disociāciju. Tā, piemēram, kompleksa $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ disociāciju var attēlot šādi:



Sekundārajai disociācijai raksturīgs līdzsvars starp komplekso daļiņu, centrālo jonu un ligandiem. Par to var pārliecināties, pamatojoties uz šādām reakcijām. Ja uz šķīdumu, kurā ir kompleksais $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ jons, iedarbojas ar kaut kāda hlorīda šķīdumu, tad nogulsnes neveidojas, lai gan no parasto sudraba sāļu šķīdumiem, ja tiem pievieno hlorīda šķīdumu, izdalās sudraba hlorīda nogulsnes. Acīmredzot sudraba jonu koncentrācija amonjakālajā šķīdumā ir tik niecīga, ka, pat ievadot hlorīdjonus pārākumā, nevar sasniegt sudraba hlorīda šķīdības reizinājumu ($S_{\text{R}_{\text{AgCl}}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$). Tomēr, ievadot šī kompleksa šķīdumā kālija jodīdu, izdalās sudraba jodīda nogulsnes. Tas pierāda, ka sudraba joni tomēr atrodas šķīdumā. To koncentrācija ir ļoti maza, taču tā ir pietiekama, lai veidotos nogulsnes, jo sudraba jodīda AgI šķīdības reizinājums ir tikai $1 \cdot 10^{-16}$, t. i., ievērojami mazāks nekā sudraba hlorīda šķīdības reizinājums. Tieši tāpat, iedarbojoties uz kompleksa šķīdumu ar sērūdeņradi, veidojas sudraba sulfīda nogulsnes Ag_2S , kura šķīdības reizinājums ir 10^{-51} .

Norisošo reakciju vienādojumus var attēlot šādi:



$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ jonu disociācija, kas norisinās saskaņā ar iepriekš minēto vienādojumu, tāpat kā jebkura vāja elektrolīta disociācija, pakļaujas darbīgo masu likumam, un to raksturo atbilstoša līdzsvara konstante, ko sauc par kompleksā jona nestabilitātes konstanti:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Dažādiem kompleksajiem joniem nestabilitātes konstantes ir visai atšķirīgas un tāpēc tās var izmantot kompleksa stabilitātes raksturošanai. Nestabilitātes konstantes, kuru izteiksmē ietilpst jonu un molekulu koncentrācijas, sauc par «koncentrācijas» nestabilitātes konstantēm. Daudz precīzāka ir nestabilitātes konstante, kura nav atkarīga no jonu koncentrācijas šķīdumā un no šķīduma jonu spēka un kura koncentrācijas vietā satur jonu un molekulu aktivitāti. Atšķaidītiem šķīdumiem šīs divas atšķirīgās nestabilitātes konstantes izteiksmes sakrīt.

No dotās formulas izriet, — jo mazāka ir sašķelšanās produktu koncentrācija, t. i., jo stabilāks ir komplekss, jo mazāka ir tā nestabilitātes konstante. Tām kompleksajām daļiņām, kas šķīdumos ir visstabilākās, ir viszemākās nestabilitātes konstantes. Tā, piemēram, starp vienveida savienojumiem

$$K_{\text{nestab}} \quad 1,3 \cdot 10^{-3} \quad 6,8 \cdot 10^{-8} \quad 1 \cdot 10^{-13} \quad 1 \cdot 10^{-21}$$

$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \quad [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \quad [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

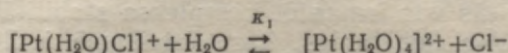
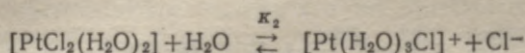
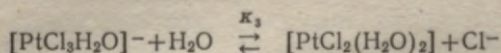
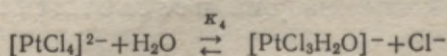
kompleksa stabilitāte pieaug virzienā no $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ uz $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ jonu. Jons $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ir tik stabils, ka, pat kompleksā sāls šķīdumam pielejot kālija jodīda šķīdumu, nerodas sudraba jodīda nogulsnes. Turpretī, ievadot šķīdumā sērūdeņradi, sudraba sulfīda ļoti mazā šķīdības reizinājuma dēļ tomēr izgulsnējas sudraba sulfīda nogulsnes.

Tagad komplekso savienojumu stabilitātes raksturošanai vairāk izmanto lielumu, kas ir nestabilitātes konstantes apgrieztais lielums un ko sauc par stabilitātes konstanti. Stabilitātes konstante $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ jonam:

$$K_{\text{stab}} = \frac{1}{K_{\text{nestab}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Līdz šim runājām par vispārīgām nestabilitātes un stabilitātes konstantēm, kas attiecas uz kompleksu sadalīšanos gala- produktos. Istenībā šķīdumos notiek kompleksa pakāpeniska disociācija, kas analoga vājo elektrolītu, piemēram, daudzvērtīgo skābju pakāpeniskai disociācijai.

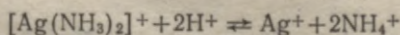
Tā, piemēram, $K_2[\text{PtCl}_4]$ ūdens šķīdumā dažādās attiecībās atrodas visi kompleksi, kas piedalās šādos līdzsvarā esošos procesos:



Katrai no šīm līdzsvarā esošajām sistēmām raksturīga sava pakāpeniskās disociācijas nestabilitātes konstante K_4 , K_3 utt. Hlorīdjoniem atšķeļoties, kompleksa lādiņš kļūst arvien pozitīvāks, bet Cl^- jonu skaits kompleksā samazinās. Tā rezultātā pakāpeniskā hlorīdjonu atšķeļšanās norisinās arvien grūtāk. Tāpēc starp $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ jona pakāpeniskās disociācijas nestabilitātes konstantēm pastāv šāda sakarība: $K_4 > K_3 > K_2 > K_1$.

Tādi pakāpeniskās disociācijas nestabilitātes konstanšu vērtības maiņai ir vispārīgs raksturs*. Kopējās nestabilitātes konstantes vērtība vienāda ar visu pakāpeniskās disociācijas nestabilitātes konstanšu reizinājumu.

Nestabilitātes konstantes un stabilitātes konstantes atrodamas ķīmijas rokasgrāmatās. Izmantojot šīs konstantes, var paredzēt, kā norisēs reakcija starp kompleksajiem savienojumiem — ja savienojumiem ir stipri atšķirīgas stabilitātes konstantes, reakcija norisēs tā kompleksa veidošanās virzienā, kuram ir lielāka stabilitātes konstante jeb, kas ir tas pats, mazāka nestabilitātes konstante. Tā, piemēram, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ jonam $K_{\text{nestab}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$, bet NH_4^+ jonam $K_{\text{nestab}} = 5,4 \cdot 10^{-10}$. Tāpēc skābju iedarbībā sudraba amonjakāts sadalās, veidojot Ag^+ un NH_4^+ jonus:



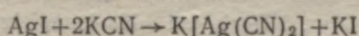
Turpretī komplekss $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{nestab}} = 5 \cdot 10^{-34}$) nesadalās istabas temperatūrā pat koncentrētas sāļsskābes iedarbībā.

Kompleksu veidošanās procesus plaši izmanto analītiskajā ķīmijā. Izvēloties apstākļus, kādos iespējams efektīvāk atdalīt jonus, pamatojas uz to, kāda ir šo jonu veidoto kompleksu stabilitātes konstanšu attiecība.

Tā, piemēram, katjoni Ni^{2+} , Co^{2+} un Zn^{2+} veido stabilus šķīstošus amonjakātus, bet katjoniem Al^{3+} , Fe^{3+} un Cr^{3+} piemīt ma-

* Ir tikai neliels skaits tādu noviržu, ko izraisa disproporcionēšanās vai blakusfaktoru iedarbība, kuras rezultātā viena no līdzsvarā esošām formām tiek vairāk stabilizēta.

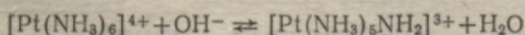
zāka tieksme veidot kompleksus ar amonjaku un tie amonjaka iedarbībā izdalās hidroksīdu veidā. Tādējādi, iedarbojoties ar amonjaku, iespējams atdalīt šīs divas katjonu grupas. Līdzīgus apsvērumus var izmantot, lai atdalītu anjonus. Tā, piemēram, var izgulsnēt hlorīdu un jodīdu maisījumu AgCl un AgI veidā un tālāk iedarboties uz to ar amonjaku — šķīdumā pāriet tikai AgCl, bet AgI paliek nogulšņu veidā. Lai izšķīdinātu AgI, jāizmanto ligands, kas saista Ag⁺ jonu ievērojami stiprāk, piemēram, jāizmanto CN⁻ jons, jo kompleksam [Ag(CN)₂]⁻ K_{nestab} = 1 · 10⁻²¹. Kālija cianīda KCN šķīdumā sudraba jodīds izšķīst, veidojot K[Ag(CN)₂].



Vienveida kompleksiem stabilitātes konstantes atkarīgas no vairākiem faktoriem, bet vispirmām kārtām no centrālā atoma un ligandu dabas. Komplexos, kuros centrālajam jonam ir vāja polarizējoša iedarbība, piemēram, kompleksos, kuros veido sārnu metālu un sārnmzemu metālu joni, stabilitāte pieaug, palielinoties elektrostatiskajai iedarbībai starp centrālo jonu un ligandiem — jo lielāki ir centrālā jona un ligandu lādiņi un mazāki to rādiusi, jo lielāka kompleksa stabilitāte. Šie katjoni veido stabilākus kompleksus ar ligandiem, kuros ietilpst mazo periodu elementi (skābeklis, slāpekļis), un ar F⁻ joniem.

Citai lielai kompleksa veidotāju grupai — platīnmetālu katjoniem, Hg²⁺, Ag⁺, Au³⁺ joniem, kuriem polarizētspēja izteikta spēcīgi un saite starp centrālo atomu un ligandiem tuva kovalentajai saitei, stabilāki ir kompleksi ar tādiem ligandiem, kas viegli polarizējas. Pie šādiem ligandiem pieder, piemēram, I⁻ joni, kā arī ligandi, kas satur P un S atomus.

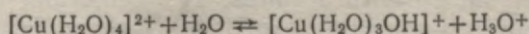
208. Koordinācijas ietekme uz ligandu un centrālā atoma īpašībām. Ligandu savstarpējā ietekme. Koordinācija saistīta ar ligandu elektronu konfigurācijas izmaiņām, un tās rezultātā mainās ligandu īpašības. To var konstatēt, iepazīstoties ar komplekso savienojumu skābajām un bāziskajām īpašībām. Tā, piemēram, brīvam amonjakam ūdens šķīdumā piemīt bāziskas īpašības, turpretī komplekss [Pt(NH₃)₆]⁴⁺ uzrāda skābas īpašības un savstarpēji iedarbojas ar sārnu saskaņā ar šādu apgriezeniskas reakcijas vienādojumu:



Amonjaka īpašību maiņa izskaidrojama tādējādi, ka tā koordinācijas procesā elektronu blīvums novirzās uz pozitīvi lādētā centrālā atoma pusi. Tā rezultātā NH₃ molekulā slāpekļa atoma negatīvais efektīvais lādiņš krasi pazeminās, tāpēc protons atšķēļas vieglāk.

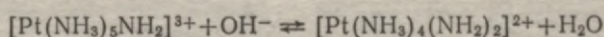
Dažu pārejas metālu veidoto katjonu laukā analogi izturas arī citas polāras molekulas, kā arī molekulas, kas viegli polarizējas un spēj būt protonu donori, piemēram, H₂O, NH₂OH, organiskie amīni. Reagējot kā ligandi, tie ūdens šķīdumos var atšķelt protonu

un saskaņā ar skābju un bāzu protolītisko teoriju (sk. 234. lpp.) izturas kā skābes. Piemēram, hidratētā vara (II) jona iedarbību ar ūdeni var attēlot šādi:

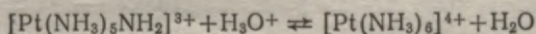


Sis vienādojums attēlo vara (II) jona hidrolīzes procesu. Tādējādi katjonu hidrolīzi ūdens šķīdumos var uzskatīt par ūdens kā skābes disociāciju akvokompleksos.

Ja kompleksā savienojumā vienlaikus atrodas liganda protondonorā molekula (piemēram, H_2O , NH_3) un tā paša liganda molekula, kas atšķēlusī protonu un tātad spēj to pievienot (piemēram, OH^- , NH_2^-), tad šāds kompleksais savienojums ir amfotērs savienojums. Tā, piemēram, komplekss $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{3+}$ reakcijā ar sārnu izturas kā skābe, bet reakcijā ar skābi — kā bāze:



skābe bāze



bāze skābe

Savienojums, kas satur deprotonētus jonus (OH^- , NH_2^- , NH_2O^- u. tml.), var būt tikai bāze.

Komplekso savienojumu skābju-bāzu teorijas galvenās tēzes izstrādājis A. Grīnbergs*.

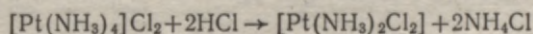
Kompleksa veidošanās procesā arī centrālais jons maina savas īpašības. To var konstatēt, piemēram, pēc atbilstošā elektroda potenciāla maiņas. Tā, piemēram, sistēmas $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ elektroda standartpotenciāls φ° ūdens šķīdumā vienāds ar 0,771 V. Ja turpretī apskata cianīdu kompleksus, kas satur dzelzi ar oksidēšanas pakāpi +2 un +3, tad sistēmai $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\varphi^\circ = 0,36$ V. No tā var secināt, ka šai sistēmai piemīt vājākas oksidējošas īpašības nekā sistēmai $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Šajā gadījumā, kas ir sevišķi raksturīgs, pāreja no hidratētiem joniem uz kompleksiem savienojumiem, kuri ir stabilāki, norisinās, galvenokārt stabilizējot komplekso jonu, kas satur centrālo atomu ar visaugstāko oksidēšanas pakāpi; tā rezultātā šī jona oksidēšanas spēja pavājinās.

Līdz ar kompleksa veidošanās ietekmi uz ligandu un centrālā atoma īpašībām kompleksos iespējama arī ligandu savstarpēja ietekme. Se-

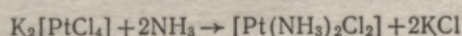
* Aleksandrs Grīnbergs (1898—1966) — ievērojams padomju ķīmiķis neorganīķis, akadēmiķis, PSRS Valsts prēmijas laureāts. A. Grīnberga galvenie darbi veltīti komplekso savienojumu telpiskās uzbūves, skābo un bāzisko īpašību, kā arī oksidējošo-reducējošo īpašību pētīšanai. Viņš izdarījis vairākus svarīgus vispārīgus secinājumus par koordinācijas ietekmi uz centrālā atoma un ligandu īpašībām, par komplekso savienojumu reaģētspēju.

višķi spilgta tās izpausme ir *trans*-ietekme, ko atklāja I. Čerņajevs*. Šīs parādības būtība ir tāda, ka kompleksos, kuriem iespējami *cis*-izomēri un *trans*-izomēri, ligandu savstarpējā ietekme visspēcīgāk izpaužas, ja tie atrodas *trans*-stāvoklī cits attiecībā pret citu.

Daži ligandi (tos sauc par *trans*-aktīviem ligandiem) pavājina centrālā atoma ietekmi uz to ligandu īpašībām, kuri atrodas *trans*-stāvoklī attiecībā pret aplūkojamo ligandu, un tuvina tās brīva liganda īpašībām. Kā *trans*-ietekmes izpausmes piemēru var izmantot izomēro platīna(II) diamīnu iegūšanu. Platīna(II) tetramīnus karsējot kopā ar koncentrētu HCl, parasti iegūst *trans*-izomērus, bet, iedarbojoties ar amonjaku uz $K_2[PtCl_4]$, iegūst *cis*-izomērus:

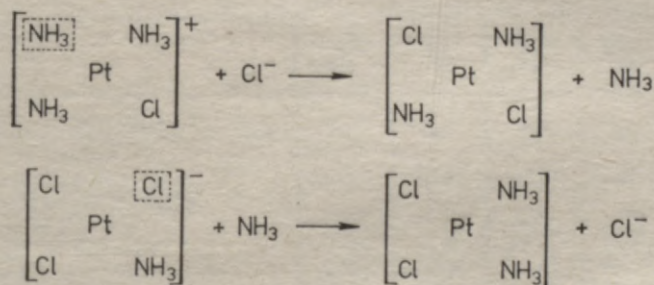


trans-izomērs



cis-izomērs

Tas izskaidrojams tādējādi, ka Cl^- jonam piemīt lielāka *trans*-ietekme nekā NH_3 molekulām. Tāpēc arī kompleksos, kas izveidojas kā starpprodukti, ir labāki ligandi:



Aizvietošanas reakciju kinētiskie raksturlielumi arī izmantojami ligandu *trans*-ietekmes novērtēšanai. Ligandus pēc spējas paātrināt *trans*-stāvoklī esošo ligandu aizvietošanas procesu izvieto šādā rindā: $CN^- > C_2H_4 > CO > NO_2^- > I^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > OH^- > NH_3 > H_2O$.

Trans-ietekme galvenokārt konstatēta, izpētot Pt(II) kompleksus, taču tā izpaužas arī kompleksos, kuros centrālie joni ir Pt(IV), Co(III), Au(III), Pd(II) un Rh(I). *Trans*-ietekme ir elektronefekts, un tā saistīta ar elektronu blīvuma maiņu. Viens no pirmajiem un visuzskatāmākajiem mēģinājumiem

* Iļja Čerņajevs (1893—1966) — ievērojams padomju ķīmiķis neorganiskās, akadēmiskās, PSRS Valsts prēmiju laureāts, L. Čugajeva skolnieks. Viņš veicis pētījumus kompleksu savienojumu ķīmijas jomā, galvenokārt platīna un platīnmetālu kompleksu savienojumu jomā. 1926. gadā viņš atklāja *trans*-ietekmi. Tā rezultātā kļuva iespējams mērķtiecīgi sintezēt daudzus kompleksus savienojumus. I. Čerņajevs ir viens no platīna un platīnmetālu rūpniecības organizētājiem Padomju Savienībā.

izskaidrot *trans*-ietekmi tika izdarīts, pamatojoties uz priekšstatiem par polari-
zāciju — ligandiem ar lielu *trans*-ietekmi ir viegli deformējams elektronu ap-
valks, un tie ir labi reducētāji (pēc A. Grīnberga, B. Ņekrasova). Turpmākajā
pētījumu gaitā noskaidrojās, ka nepieciešams ņemt vērā arī ligandu spēju uz
 π akceptoru mijiedarbību ar centrālo atomu.

A. Grīnbergs un viņa skolnieki konstatēja, ka līdz ar ligandu *trans*-ietekmi
eksistē arī ligandu *cis*-ietekme, lai gan šis ligandu savstarpējās ietekmes veids
parasti izpaužas vājāk. Centrālā atoma un ligandu īpašību maiņa kompleksa
veidošanās procesā, kā arī ligandu *trans*-ietekme un *cis*-ietekme ir pilnīgā sa-
skaņā ar A. Butļerova ķīmiskās uzbūves teoriju, kas ietver sevī visus atomu
un atomu grupu savstarpējās iedarbības veidus, kuri sastopami molekulā (sk. 38.
un 162. §).

XIX nodaļa

PERIODISKĀS SISTĒMAS OTRĀ GRUPA

OTRĀS GRUPAS GALVENĀ APAKŠGRUPA

Otrās grupas galvenajā apakšgrupā ietilpst elementi *berilijs, magnijs, kalcijs, stroncijs, bārijs* un *rādijs*. Visiem šiem elementiem (izņēmums ir berilijs) piemīt spilgti izteiktas metālu īpašības. Šie metāli brīvā veidā ir sudrabbaltas vielas, kuras ir cietākas par sārnu metāliem un kurām ir diezgan augstas kušanas temperatūras. Pēc blīvuma visas šīs vielas (izņēmums ir rādijs) pieder pie vieglajiem metāliem. To svarīgākās īpašības dotas 33. tabulā.

33. tabula

Berilija, magnija un sārmzemju metālu dažas īpašības

	Berilijs	Magnijs	Kalcijs	Stroncijs	Bārijs	Rādijs
Atoma ārējās elektronu čaulas uzbūve	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²	7s ²
Atoma rādiuss (nm)	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Jonizācijas enerģija						
E → E ⁺ (eV)	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
E ⁺ → E ²⁺ (eV)	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,15
Jona E ²⁺ rādiuss (nm)	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Metāla atomizācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ uz 1 molu atomu)	320,5	150,2	192,5	164,0	175,7	130
Blīvums (g/cm ³)	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	≈6
Kušanas temperatūra (°C)	1285	651	851	770	710	960
Viršanas temperatūra (°C)	2970	1107	1480	1380	≈1640	1140
Elektroda standartpotenciāls procesam E ²⁺ + 2e ⁻ = E (V)	-1,847	-2,363	-2,866	-2,888	-2,905	≈ -2,92

Divi pirmie šīs apakšgrupas elementi ieņem īpašu stāvokli, daudzējādā ziņā atšķiroties no pārējiem četriem elementiem. Berilijs pēc dažām īpašībām tuvojas alumīnijam (diagonālā līdzība, sk. 577. lpp.).

Visi apakšgrupas pēdējā elementa — rādijs izotopi ir radioaktīvi. Ilgperioda izotopu ²²⁶Ra agrāk izmantoja radioterapijā. Tagad to nomainījuši citu elementu izotopi, kuri rodas kodolreaktoros un ir lētāki.

Šīs apakšgrupas elementu atomiem ārējā elektronu čaulā ir divi elektroni, bet no ārpuses otrā (priekšpēdējā) elektronu čaulā berilija atomiem ir divi elektroni, pārējo elementu atomiem — astoņi elektroni. Ārējās elektronu čaulas abi elektroni samērā viegli atšķeļas no šiem atomiem, kuri šajā procesā pārvēršas par pozitīviem divlādiņu joniem. Tāpēc ķīmiskās aktivitātes ziņā šie elementi tikai nedaudz atpaliek no sārnu metāliem. Līdzīgi sārnu metāliem šie elementi diezgan viegli oksidējas gaisā un var izdalīt ūdeņradi no ūdens istabas temperatūrā. Tomēr berilijs un magnijs reaģē ar ūdeni ļoti lēni, jo šajā reakcijā veidojas ūdenī mazšķīstoši hidroksīdi, kas, pārklājot metāla virsmu, apgrūtina tālāku reakcijas norisi. Pārējie četri metāli reaģē ar ūdeni ievērojami enerģiskāk, jo to hidroksīdi labāk šķīst ūdenī.

Galvenajā apakšgrupā ietilpstošie metāli — kalcijs, stroncijs un bārijs jau izsenis ieguvuši nosaukumu *sārmzemju metāli*. Šis nosaukums radies tāpēc, ka kalcijs, stroncijs un bārija hidroksīdiem, tāpat kā nātrija un kālija hidroksīdiem, piemīt sārnu īpašības, bet šo metālu oksīdi to grūtkūstamības dēļ līdzīgi alumīnija un smago metālu oksīdiem, kuriem senāk bija dots kopīgs nosaukums *zemes*.

Sārmzemju metāliem degot, vienmēr veidojas oksīdi. Sārmzemju metālu peroksīdi, ja tie vispār rodas, ir mazāk stabili par sārnu metālu peroksīdiem.

Kalcijs, stroncijs un bārija oksīdi tieši savienojas ar ūdeni, veidojot hidroksīdus. Šo hidroksīdu šķīdība stipri palielinās virzienā no kalcijs uz nākamajiem sārmzemju metāliem. Tādā pašā secībā pastiprinās arī hidroksīdu bāziskās īpašības.

Sārmzemju metāli var savienoties ar ūdeņradi, veidojot hidrīdus (piemēram, CaH_2), kas analogi sārnu metālu hidrīdiem.

Sārmzemju metāliem ļoti raksturīga īpašība ir tieksme savienoties ar slāpekli; šī īpašība šiem metāliem pastiprinās, palielinoties to atommasai. Pat jau istabas temperatūrā sārmzemju metāli lēni savienojas ar slāpekli, veidojot nitrīdus.

Atšķirībā no sārnu metālu sāļiem daudzi sārmzemju metālu sāļi ūdenī šķīst vāji. Pie tādiem sāļiem pieder karbonāti, sulfāti, fosfāti un daži citi.

Visos savienojumos sārmzemju metālu oksidēšanas pakāpe ir +2.

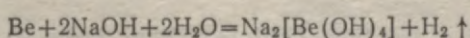
209. Berilijs. Berilijs (*beryllium*) Zemes garozā ir maz izplatīts (0,0004% pēc masas). Tas ietilpst dažu minerālu sastāvā, no kuriem visbiežāk sastopams *berils* $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Daži berila paveidi, kurus piemaisījumi krāso dažādās krāsās, pieder pie dārgakmeņiem. Tādi ir, piemēram, smaragds (zaļā krāsā) un akvamarīns (zilganzaļā krāsā).

Beriliju brīvā veidā iegūst tā savienojumu kausējumu elektrolīzē, galvenokārt berilija hlorīda kausējuma elektrolīzē. Par elektrolītu izmanto kausējumu, kurā ir 50% (pēc masas) BeCl_2 un 50% (pēc masas) NaCl . Izmantojot šāda sastāva kausējumu, tem-

peratūru, kurā noris elektrolīze, iespējams pazemināt līdz 300°C (tīrs berilija hlorīds kūst 404°C temperatūrā).

Berilijs ir ļoti ciets, trausls, balts, viegls metāls. Tas izturīgs pret koroziju, jo uz tā virsmas veidojas oksīda kārtiņa, kurai piemīt aizsargājošas īpašības. Ūdens gandrīz nemaz neiedarbojas uz beriliju. Skābēs berilijs šķīst viegli, izdalot no tām ūdeņradi.

Berilijam raksturīga šāda īpatnība — tas šķīst arī sārmu ūdens šķīdumos, veidojot hidroksoberilātus:



nātrija tetra-
hidroksob-
berilāts

Berilijam piemīt daudzas vērtīgas īpašības. Plānas berilija plāksnītes labi laiž cauri rentgenstarojumu, un tas ir neaizstājams materiāls rentgenlampu lodziņu izgatavošanā, caur kuriem rentgenstarojums iziet no rentgenlampas. Beriliju galvenokārt izmanto sakausējumu iegūšanai; sakausējumos šis metāls tiek ievadīts par leģējošu piedevu. Vēl bez berilija bronzas (sk. 540. lpp.) izmanto arī niķeļa sakausējumus, kuros ir 2...4% berilija un kuri pēc korozijizturības, izturības un elastības līdzīgi augstvērtīgiem nerūsošiem tēraudiem, bet dažu īpašību ziņā pat pārspēj tos. Šos sakausējumus lieto atsperu un ķirurģisko instrumentu izgatavošanai. Nelielas berilija piedevas magnija sakausējumiem paaugstina to stabilitāti pret koroziju. Šos sakausējumus, kā arī alumīnija sakausējumus ar beriliju izmanto aviācijas rūpniecībā. Berilijs ir viens no labākajiem neitronu palēninātājiem un atstarotājiem augsttemperatūras kodolreaktoros. Berilija nozīmīgo īpašību dēļ tā ražošana strauji pieaug.

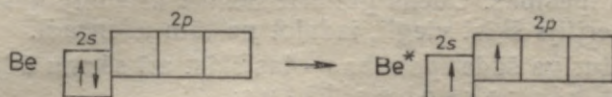
Kā jau norādīts, berilija atomiem priekšpēdējā elektronu čaula veidota citādi nekā pārējo šīs apakšgrupas elementu atomiem — tajā ir nevis astoņi, bet tikai divi elektroni. Tāpēc salīdzinājumā ar citiem apakšgrupas elementiem (sk. 33. tab.) berilija atoma rādiuss, bet it sevišķi berilija jona rādiuss ir neproporcionāli mazi, tā jonizācijas enerģija ir liela un kristālrežģis ļoti izturīgs (augsta kušanas temperatūra un liela atomizācijas entalpija).

Tas, ka berilija atoma uzbūve atšķiras no magnija atoma uzbūves un sārmmetālu atomu uzbūves, izpaužas arī tā savienojumu īpašībās. Piemēram, $\text{Be}(\text{OH})_2$ ir šajā elementu apakšgrupā vienīgā bāze, kurai ir amfotēras īpašības (sk. tālāk). Vēl bez tam sārmmetālu metāliem un magnijam raksturīga jonu savienojumu veidošanās, turpretī berilija atomi parasti saistīti ar citu elementu atomiem pārsvarā ar kovalento saiti, nevis ar jonu saiti.

Pēc ķīmiskajām īpašībām berilijs diezgan stipri līdzīgs alumīnijam, kas atrodas periodiskās sistēmas trešā perioda trešajā grupā, t. i., vairāk pa labi un zemāk nekā berilijs. Šī parādība, ko sauc par diagonālo līdzību, novērojama ne tikai

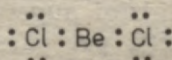
berilijam, bet arī dažiem citiem elementiem. Piemēram, bors pēc daudzām ķīmiskajām īpašībām līdzīgs silīcijam.

Veidojoties BeX_2 tipa savienojumiem, piemēram, BeCl_2 , berilija atomi pāriet ierosinātā stāvoklī:

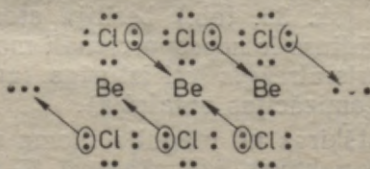


Sapārotajiem elektroniem atdaloties, veidojas divas kovalentās saites un noris sp hibridizācija — valences elektroni veido divus līdzvērtīgus sp hibridizētos elektronu mākoņus, kas izstiepti pretējos virzienos. Tādējādi BeX_2 molekulām ir lineāra uzbūve. Sīkāk orbitāļu sp hibridizācija berilija atomā apskatīta 43. paragrāfā (sk. arī 39. att.).

Kopējais valences elektronu skaits molekulās, kas analogas BeCl_2 , nav pietiekams, lai pilnīgi aizpildītu berilija atoma ārējo elektronu čaulu. Tāpēc tādās molekulās ir elektronu deficīts. Tā, piemēram, BeCl_2 molekulā

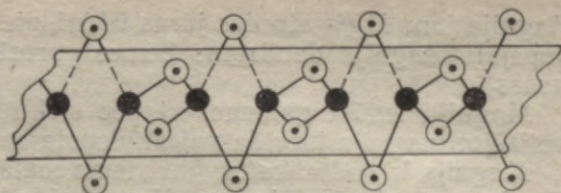


berilija atoma ārējā elektronu čaulā atrodas tikai četri elektroni. Tādējādi berilija atoms var būt elektronu pāru akceptors un veidot vēl divas kovalentās saites pēc donorakceptorā mehānisma. Turpretī katram hlora atomam, kas ietilpst BeCl_2 molekulas sastāvā, ir nedalīti elektronu pāri un hlora atomi var būt elektronu donori. Tāpēc, atdzesējot gāzveida berilija hlorīdu, starp atsevišķām BeCl_2 molekulām rodas jaunas kovalentās saites saskaņā ar šādu shēmu:



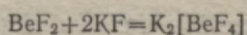
Tā rezultātā berilija hlorīda kondensācijas procesā veidojas lineāras polimēru virknes, kurās hlora atomi veido tiltiņus, kas saista berilija atomus. Atomus, kas veic šādu funkciju, sauc par tiltiņu veidojošiem atomiem. Lineārā polimēra BeCl_2 uzbūves shēma parādīta 163. attēlā. Kā redzams, cietā berilija hlorīdā berilija kovalence un koordinācijas skaitlis vienādi ar četri.

Šāda kovalence un šāds koordinācijas skaitlis raksturīgi daudziem stabiliem berilija savienojumiem. Ja, piemēram, BeF_2 reaģē



163. att. Lineāra polimēra $(\text{BeCl}_2)_n$ uzbūves shēma: melnie riņķīši — berilija atomi, gaišie riņķīši — hlora atomi.

ar sārmu metālu fluorīdiem, rodas kompleksi fluoroberilāti, kuri satur BeF_4^{2-} jonu, piemēram:

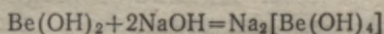


kālija tetrafluoro-berilāts

Sajā savienojumā berilija atoms atrodas sp^3 hibridizācijas stāvoklī, tāpēc BeF_4^{2-} jonam ir tetraedra forma. Tetraedrisks berilija un skābekļa atomu izvietojums raksturīgs arī kristāliskajam berilija oksīdam. Ūdens šķīdumos berilija jons acīmredzot arī atrodas tetraedrisku akvokompleksu $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ veidā.

Berilija oksīds BeO ir balta, ļoti grūti kūstoša viela. To izmanto par ķīmiskā ziņā stabilu ugunsizturīgu materiālu (reaktīvos dzinējos, tīģeļu izgatavošanai, elektrotehnikā) un par konstrukciju materiālu kodolreaktoros.

Berilija hidroksīdam $\text{Be}(\text{OH})_2$ ir spilgti izteiktas amfotēras īpašības; ar to tas krasi atšķiras no sārmzemju metālu hidroksīdiem. Ūdenī berilija hidroksīds praktiski nešķīst, bet viegli šķīst gan skābēs, gan sārmos. Tam šķīstot sārmos, veidojas hidroksoberilāti:



Berilija hidroksīda skābās īpašības izteiktas ļoti vāji, tāpēc berilāti ūdens šķīdumā stipri hidrolizējas.

Lielākā daļa berilija sāļu, to skaitā arī berilija sulfāts labi šķīst ūdenī, turpretī sārmzemju metālu sulfāti ūdenī praktiski nešķīst. Ūdens šķīdumos Be^{2+} joni hidrolizējas, tāpēc berilija sāļu šķīdumiem ir skāba reakcija.

Visi berilija savienojumi ir toksiski. It sevišķi bīstama ir uzturēšanās atmosfērā, kas satur berilija vai tā savienojumu putekļus.

210. Magnijs. Magnijs (*magnesium*) dabā ir diezgan plaši izplatīts. Lielos daudzumos tas sastopams magnija karbonāta veidā minerālu *magnezīta* MgCO_3 un *dolomīta* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ sastāvā. Magnija sulfāts un magnija hlorīds ietilpst kālija minerālu — *kainīta* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ un *karnalīta* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sastāvā.

Magnija jons Mg^{2+} atrodas jūras ūdenī, piešķirot tam rūgtu garšu. Kopējais magnija daudzums Zemes garozā ir aptuveni 2% (pēc masas).

Magniju iegūst galvenokārt pēc elektrolitiskās metodes, elektrolizējot magnija hlorīda vai atūdeņota karnalīta kausējumu.

Magnijs ir sudrabbalts, ļoti viegls metāls. Gaisā tas maz mainās, jo tas ātri pārklājas ar plānu oksīda kārtiņu, kas to pasargā no tālākas oksidēšanās.

Lai gan magnijs spriegumu rindā atrodas stipri pirms ūdeņraža, taču tas, kā jau minēts, ūdeni sadala ļoti lēni, jo rodas mazšķīstošais magnija hidroksīds. Skābēs magnijs šķīst viegli, izdalot ūdeņradi. Sārmi uz magniju neiedarbojas. Ja magniju karsē gaisā, tas sadeg, veidojot magnija oksīdu MgO un nelielu daudzumu magnija nitrīda Mg_3N_2 .

Magniju galvenokārt izmanto par pamatmetālu dažādu vieglo sakausējumu iegūšanai. Pieliekot magnijam nelielus daudzumus citu metālu, krasi mainās magnija mehāniskās īpašības — sakausējumi iegūst ievērojami lielu cietību, izturību un korozijizturību. Sevišķi vērtīgas īpašības ir sakausējumam, ko sauc par elektronu. Tas pieder pie trim sistēmām: $Mg-Al-Zn$, $Mg-Mn$ un $Mg-Zn-Zr$. Visplašāk izmanto sistēmas $Mg-Al-Zn$ sakausējumus, kuros ir 3...10% Al un 0,2...3% Zn . Magnija sakausējumu svarīga īpašība ir to mazais blīvums (aptuveni $1,8\text{ g/cm}^3$). Magnija sakausējumus izmanto galvenokārt raķešu tehnikā un lidmašīnu būvniecībā, kā arī automobiļu, motociklu un aparātu būvniecībā. Pie magnija sakausējumu trūkumiem pieder to zemā stabilitāte pret koroziju mitrā atmosfērā un ūdenī, it īpaši jūras ūdenī.

Tiru magniju izmanto metalurģijā. Pēc magnijtermiskās metodes iegūst dažus metālus, piemēram, titānu. Dažu tēraudu un krāsaino metālu sakausējumu ražošanā magniju izmanto, lai no šiem sakausējumiem izdalītu skābekli un sēru. Visai plaši magniju izmanto rūpnieciskajā organiskajā sintēzē. Izmantojot magniju, iegūst daudzas vielas, kas pieder pie dažādām organisko savienojumu klasēm, kā arī elementorganiskos savienojumus. Pulverveida magniju maisījumā ar oksidētājiem izmanto, lai izgatavotu apgaismošanas un aizdedzināšanas raķetes.

Magnija oksīdu MgO parasti iegūst, karsējot dabā esošo magnēzītu $MgCO_3$. Magnija oksīds ir balta, irdena pulverveida viela, kas pazīstama ar nosaukumu *dedzinātais magnēzijs*. Augstās kušanas temperatūras dēļ (aptuveni $3000^\circ C$) magnija oksīdu izmanto ugunsizturīgu tīģeļu, cauruļu un ķieģeļu izgatavošanai.

Magnija hidroksīdu $Mg(OH)_2$ iegūst baltu mazšķīstošu nogulšņu veidā, iedarbojoties ar sārmiem uz šķīstošiem magnija sāļiem. Magnija hidroksīdam atšķirībā no berilija hidroksīda ir tikai bāziskas īpašības un tas ir vidēji stipra bāze.

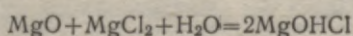
Magnija sulfāts $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ jeb *rūgtais sāls* atrodas jūras ūdenī. Atšķirībā no sārmezemju metālu sulfātiem tas labi šķīst ūdenī.

Magnija hlorīds $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ veido bezkrāsainus, labi šķīstošus, gaisā izplūstošus kristālus. Neattīrīta nātrija hlorīda higroskopiskums saistīts ar to, ka tajā niecīgos daudzumos atrodas magnija hlorīds.

Magnija karbonāts $MgCO_3$ sastopams dabā minerāla magnēzīta veidā.

Iedarbojoties ar nātrija karbonātu (sodu) uz šķīstošiem magnija sāļiem, iegūst nevis normālo magnija karbonātu, bet bāzisko karbonātu maisījumu. Šo maisījumu lieto medicīnā ar nosaukumu *baltais magnēzijs*.

Svarīga rūpnieciska nozīme ir magnija hidroksohlorīdam $MgOHCl$. Tā tehnisko produktu iegūst, samaisot magnija oksīdu ar koncentrētu magnija hlorīda ūdens šķīdumu, un to sauc par *magneziālcementu*. Šāds maisījums pēc neilga laika sacietē, pārvēršoties blīvā, baltā, viegli pulējamā masā. Tā sacietēšanu var izskaidrot tādejādi, ka magnija hidroksohlorīds, kas rodas saskaņā ar šādu vienādojumu



pēc tam polimerizējas, veidojot $-Mg-O-Mg-O-Mg-$ tipa virknes, kuru galos atrodas hlora atomi vai hidroksogrupas.

Magneziālcementu izmanto par saistmateriālu dzirnakmeņu, galodu un dažādu plākšņu izgatavošanai. Magneziālcementu maisījumā ar koka skaidām — *ksilolitu* izlieto grīdu pārklāšanai.

Plaši izmanto dabiskos magnija silikātus — *talku* $3MgO \times 4SiO_2 \cdot H_2O$ un it sevišķi *azbestu* $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$. Azbests tā ugunsizturības, mazās siltumvadītspējas un šķiedrainās struktūras dēļ ir lielisks siltumizolācijas materiāls.

Magnija sāļi nelielā daudzumā atrodas visās augsnēs, un tie nepieciešami augiem to barošanās procesā, jo magnijs ietilpst hlorofila sastāvā.

211. Kalcijs. Kalcijs (*calcium*) pieder pie dabā visvairāk izplatītiem elementiem. Zemes garozā ir aptuveni 3% (pēc masas) kalcija. Kalcijs sastopams ļoti daudzās vietās *kalķakmens* un *krita*, kā arī *marmora* nogulu veidā; šīs nogulas ir dabā esošie kalcija karbonāta $CaCO_3$ paveidi. Lielos daudzumos sastopams arī *gipsis* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *fosforīts* $Ca_3(PO_4)_2$ un dažādi kalciju saturoši silikāti.

Kalciju brīvā veidā iegūst galvenokārt pēc elektrolītiskās metodes, parasti izdarot kalcija hlorīda kausējuma elektrolīzi. Iegūtais metāls piemaisījuma veidā satur $CaCl_2$. Tāpēc to pārkausē, bet ļoti tīra metāla iegūšanai to pārtvaicē; abus šos procesus realizē vakuumā.

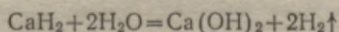
Zināmu daudzumu kalcija iegūst pēc aluminotermijas metodes. Izstrādāta arī kalcija ieguves metode, realizējot kalcija karbīda CaC_2 termisko disociāciju.

Kalcijs ir balts, diezgan ciets, kaļams metāls. Gaisā tas ātri pārklājas ar oksīda kārtiņu, bet karsējot tas sadeg ar spožu iesarkanu liesmu. Ar aukstu ūdeni kalcijs reaģē samērā lēni, bet no karsta ūdens tas strauji izdala ūdeņradi, veidojot kalcija hidroksīdu. Kalcijs ir ļoti aktīvs metāls, kas viegli savienojas ar halogēniem, sēru, slāpekli un karsējot reducē daudzus metālu oksīdus.

Kalcija izmantošana saistīta ar tā lielo ķīmisko aktivitāti. Kalciju izmanto dažu metālu, piemēram, urāna, hroma, cirkonija, cēzija, rubīdija reducēšanai no savienojumiem, skābekļa un sēra izdalīšanai no tērauda un dažiem citiem sakausējumiem, organisko šķīdru vielu atūdeņošanai, gāzu palieku absorbēšanai vakuumiekārtās. Vēl bez tam kalciju izlieto par leģējošu komponentu dažos svina sakausējumos.

Ja kalciju karsē ūdeņraža plūsmā, tas savienojas ar ūdeņradi, veidojot kalcija hidrīdu.

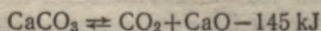
Kalcija hidrīds CaH_2 ir balta sālsveida viela, kas ārkārtīgi strauji reaģē ar ūdeni, izdalot ūdeņradi:



Reizēm kalcija hidrīdu izmanto ūdeņraža* iegūšanai, jo, kalcija hidrīdam sadaloties, izdalās daudz ūdeņraža. Kalcija hidrīdu izmanto arī par efektīvu sausētāju, kas spēj atņemt ūdeni pat no kristālhidrātiem.

Kalcija oksīds CaO ir balta, ļoti ugunsizturīga viela, kas kūst tikai aptuveni 3000°C temperatūrā. Tehnikā kalcija oksīdu sauc par *nedzēstajiem* jeb *dedzinātajiem kaļķiem*. Nosaukums «dedzinātie kaļķi» norāda uz kalcija oksīda ieguves metodi — kalcija karbonāta (kaļķakmens vai krīta veidā) karsēšanu jeb apdedzināšanu.

Apdedzināšanu izdara augstās krāsnīs, ko sauc par *šahtveida krāsnīm*. Krāsni iepilda pa kārtām pārmaiņus kurināmo un kaļķakmeni un no apakšas aizdedzina. Karsējot kalcija karbonāts sadalās:



Tā kā vielu koncentrācijas cietajās fāzēs ir pastāvīgas, tad šī procesa līdzsvara konstanti iegūst šādas izteiksmes veidā:

$$K = [\text{CO}_2]$$

Gāzes koncentrāciju var izteikt arī ar tās parciālo spiedienu. Tāpēc šī izteiksme norāda, ka aplūkojamā sistēmā līdzsvars iestājas tad, kad ir sasniegts noteikts oglekļa(IV) oksīda parciālais spiediens. *Parciālo spiedienu, kāds līdzsvara stāvoklī ir gāzei, ko iegūst vielas disociācijas procesā, sauc par šīs vielas disociācijas*

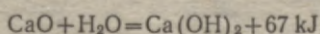
* Ar ūdeni reaģējot 1 kg kalcija hidrīda, veidojas aptuveni 1000 l ūdeņraža.

spiedienu. Kalcija karbonāta disociācijas spiediens dažādās temperatūrās ir šāds.

Temperatūra (°C)	500	600	700	800	900	1000
Disociācijas spiediens (kPa)	0,015	0,313	3,37	22,4	103,1	361,3

Lai izjauktu iestājušos līdzsvaru un izraisītu jauna kalcija oksīda daudzuma veidošanos, vai nu jāpaaugstina temperatūra, vai arī daļēji jāaizvada izveidojies oglekļa(IV) oksīds, tādējādi samazinot tā parciālo spiedienu. Ja noteiktā temperatūrā oglekļa(IV) oksīda parciālo spiedienu uztur zemāku par disociācijas spiedienu, tad kalcija karbonāta sadalīšanās notiek nepārtraukti. Tāpēc kaļķakmens apdedzināšanas procesā svarīga nozīme ir krāsns labai ventilācijai, kas veicina CO₂ aizvadīšanu, tādējādi kaļķakmens sadalīšanas procesu var realizēt zemākā temperatūrā.

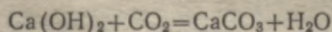
Ja dedzinātos kaļķus aplej ar ūdeni, tad ūdens iesūcas porainajos kaļķu gabalos un reaģē ar kaļķiem, izdalot ievērojamu siltuma daudzumu. Daļa ūdens šajā procesā pārvēršas tvaikā, bet kaļķu gabali sadrūp, veidojot irdenu kalcija hidroksīdu:



So operāciju sauc par *kaļķu dzēšanu*, bet izveidojušos produktu tehnikā sauc par *dzēstajiem kaļķiem*.

Kalcija hidroksīds Ca(OH)₂ ir stipra bāze, kas maz šķīst ūdenī, — 1 litrā ūdens 20°C temperatūrā izšķīst tikai 1,56 g Ca(OH)₂. Piesātinātu kalcija hidroksīda šķīdumu sauc par *kaļķūdeni*, un tam ir sārmaina reakcija. Gaisā kaļķūdens ātri kļūst duļķains, jo tas absorbē oglekļa(IV) oksīdu un veido nešķīstošu kalcija karbonātu.

Dzēstos kaļķus plaši lieto celtniecībā. Dzēsto kaļķu, smilšu un ūdens maisījumu sauc par *kaļķu javu* un to lieto ķieģeļu saistīšanai sienu mūrēšanā. Dzēstos kaļķus izmanto arī apmetumiem. Sākumā dzēstie kaļķi cietē, iztvaikojot ūdenim, bet pēc tam, dzēstajiem kaļķiem absorbējot oglekļa(IV) oksīdu no gaisa un veidojot kalcija karbonātu:



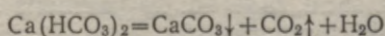
Gaisā oglekļa(IV) oksīda saturs ir neliels, tāpēc cietēšanas process norisinās ļoti lēni. Tā kā cietēšanas procesā izdalās ūdens, tad ēkas, kas celtas, izmantojot kaļķu javu, ilgu laiku ir mitras.

Svarīgākie kalcija sāļi jau apskatīti, iepazīstoties ar attiecīgajām skābēm.

212. Dabā esošo ūdeņu cietums un tā novēršana. Kalcijš dabā ir plaši izplatīts, tāpēc tā sāļi gandrīz vienmēr atrodas dabā esošajos ūdeņos. No dabiskajiem kalcija sāļiem tikai ģipsis nedaudz šķīst ūdenī, tomēr tad, ja ūdens satur tajā izšķīdušo oglekļa(IV) oksīdu, kalcija karbonāts, veidojot kalcija hidrogēncarbonātu Ca(HCO₃)₂, var pāriet šķīdumā.

Dabā esošo ūdeni, kas izšķīdušā veidā satur lielu daudzumu kalcija vai magnija sāļu, sauc par *cietu ūdeni* pretstatā *mikstam ūdenim*, kas satur maz kalcija un magnija sāļu vai arī nemaz tos nesatur.

So sāļu kopējo saturu ūdenī sauc par ūdens *kopējo cietumu*. Tas iedalās *karbonātu* un *nekarbonātu cietumā*. Karbonātu cietumu nosaka kalcija un magnija hidrogēnkarbonātu klātie, bet nekarbonātu cietumu nosaka stipro skābju sāļu — kalcija un magnija sulfātu un hlorīdu klātie. Ja ilgstoši vāra ūdeni, kuram piemīt karbonātu cietums, ūdenī rodas nogulsnes, kas galvenokārt sastāv no CaCO_3 , un vienlaikus izdalās CO_2 . Šīs abas vielas rodas, sadaloties kalcija hidrogēnkarbonātam:



Tāpēc karbonātu cietumu sauc arī par *pārejošo cietumu*. Pārejošo cietumu kvantitatīvi raksturo ar hidrogēnkarbonātu daudzumu, kas izdalās no ūdens, ja to vāra vienu stundu. Ūdens cietumu, kas vēl paliek pēc šādas vārīšanas, sauc par *paliekošo cietumu*.

Padomju Savienībā ūdens cietumu izsaka ar kalcija un magnija jonu miliekvivalentu skaitu, kas atrodas 1 litrā ūdens. Viens ūdens cietuma miliekvivalents atbilst 20,04 mg/l Ca^{2+} jonu vai 12,16 mg/l Mg^{2+} jonu.

Dabā esošo ūdeņu cietums ir ļoti dažāds. Tas atšķiras dažādās ūdenskrātuvēs, bet vienā un tai pašā upē mainās gada laikā (minimāls ūdens cietums upē ir palu laikā). 34. tabulā dots ūdens cietums dažās Padomju Savienības upēs vasaras periodā.

34. tabula

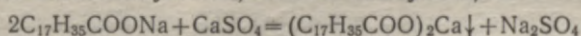
Dažu Padomju Savienības upju ūdens cietums

Upes nosaukums	Vietas nosaukums	Ūdens cietums (mekv/l)		
		kopējais	karbonātu	nekarbonātu
Volga	Vojska	5,9	3,5	2,4
Dņepra	Razumovka	3,7	3,2	0,5
Dona	Aksakaiska	5,6	4,3	1,3
Jeņiseja	Krasnojarska	1,3	1,2	0,1
Maskavas upe	Tatarova	4,2	4,1	0,1
Neva	Ivanova	0,5	0,5	0

Jūrās ūdens cietums ir ievērojami lielāks nekā upēs un ezeros. Tā, piemēram, Melnajā jūrā kopējais ūdens cietums ir 65,5 mekv/l. Pasaules okeāna ūdens vidējais cietums ir 130,5 mekv/l (tajā skaitā Ca^{2+} jonu 22,5 mekv/l, bet Mg^{2+} jonu — 108 mekv/l).

Ja ūdenī ievērojamā daudzumā atrodas kalcijs vai magnija sāļi, tad ūdens kļūst nederīgs daudzām tehniskām vajadzībām. Tā, piemēram, ja tvaika katliem ilgstoši pievada cietu ūdeni, to sienas pakāpeniski pārklājas ar biezu kaļķakmens kārtu. Ja šīs kārtas biezums ir tikai 1 mm, tā stipri pazemina katla sienu siltumvadītspēju un tāpat palielina kurināmā patēriņu. Katlakmens var būt par iemeslu arī tam, ka gan apsildes cauruļu, gan paša katla sienās rodas uzpūtumi un plaisas.

Cietā ūdenī ziepes neveido putas, jo ziepēs esošie šķīstošie taukskābju — palmitīnskābes un stearīnskābes nātrija sāļi pārvēršas šo skābju nešķīstošos kalcijs sāļos:



nātrija stea-
rāts

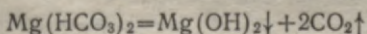
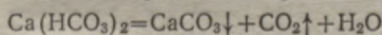
kalcijs stearāts

Cietu ūdeni nevar izmantot dažos tehnoloģiskajos procesos, piemēram, krāsošanā.

Iepriekš minētie piemēri rāda, ka no ūdens, ko izmanto tehnoloģiskajos procesos, jāizvada kalcijs un magnija sāļi. Šis sāļu izvadišanas process, ko sauc par *ūdens mikstināšanu*, ietilpst *ūdens sagatavošanas sistēmā* — dabā esošā ūdens sagatavošana, lai to varētu izmantot tvaika katlu barošanai un dažādos tehnoloģiskajos procesos.

Ūdens sagatavošanas procesā to vispirms attīra no rupji dispersiem un koloīdiem piemaisījumiem un no tajā izšķīdušām vielām. Suspendētos un koloīdos piemaisījumus atdala šo piemaisījumu koagulācijas procesā, ūdenim pievienojot sāļus (parasti $Al_2(SO_4)_3$) un pēc tam ūdeni filtrējot.

Ūdens mikstināšanai izmanto nogulsnešanas metodes un jonu apmaiņas metodes. Nogulsnešanas metodē Ca^{2+} un Mg^{2+} katjonus pārvērš mazšķīstošos savienojumos, kas veido nogulsnes. To panāk, vai nu ūdeni vārot, vai arī realizējot ķīmisku procesu — ievadot ūdenī attiecīgus reaģentus. Vārot kalcijs un magnija hidroģenkarbonāti pārvēršas par $CaCO_3$ un $Mg(OH)_2$:



Tādējādi tiek novērsts tikai karbonātu cietums.

Ķīmiskajā nogulsnešanas metodē visbiežāk izmanto kaļķus vai sodu. Tādējādi nogulsņu veidā ($CaCO_3$ un $Mg(OH)_2$ veidā) pārvērš visus kalcijs un magnija sāļus.

Lai novērstu ūdens cietumu pēc jonu apmaiņas metodes (sk. 110. §) jeb katjonēšanas metodes, ūdeni izlaiž caur katjonīta slāni. Tad ūdenī esošie Ca^{2+} un Mg^{2+} katjoni apmainās pret Na^+ katjoniem, kas ietilpst izmantojamā katjonīta sastāvā. Atsevišķos gadījumos no ūdens jāizvada ne tikai Ca^{2+} un Mg^{2+} katjoni, bet arī citi katjoni un anjoni. Tādos gadījumos ūdeni vispirms izlaiž caur katjonītu, kas satur ūdeņraža jonus apmaiņām

formā (H-katjonīts), un tad caur anjonītu, kas satur hidroksidjonus (OH-anjonīts). Tā rezultātā ūdens attīrās kā no sāļu katjoniem, tā arī no anjoniem. Šādu ūdens apstrādi sauc par *atsāļošanu*.

Kad jonu apmaiņas procesā iestājas līdzsvars, jonīts pārstāj darboties — tas zaudē spēju mīkstināt ūdeni. Taču ikvienu jonītu viegli var reģenerēt. Šajā nolūkā caur katjonītu laiž koncentrētu NaCl (Na_2SO_4) vai HCl (H_2SO_4) šķīdumu. Tad Ca^{2+} un Mg^{2+} joni pāriet šķīdumā, bet katjonīts no jauna piesātinās ar Na^+ vai H^+ joniem. Lai reģenerētu anjonītu, uz to iedarbojas ar sārma vai nātrija karbonāta (sodas) šķīdumu (Na_2CO_3 šķīdumam karbonāta jona hidrolīzes dēļ arī ir sārmaina reakcija). Tā rezultātā adsorbētie anjoni izdalās šķīdumā, bet anjonīts no jauna piesātinās ar OH^- joniem.

213. Stroncijs. Bārijs. Stroncijs (*strontium*) un bārijs (*barium*) dabā sastopami galvenokārt sulfātu un karbonātu veidā, no kuriem sastāv minerāli *celestīns* SrSO_4 , *stronciānīts* SrCO_3 , *barīts* BaSO_4 un *viterīts* BaCO_3 . Stroncija un bārija saturs Zemes garozā attiecīgi ir 0,04 un 0,05% (pēc masas), t. i., ievērojami mazāks nekā kalcijs saturs.

Stroncijs un bārijs vienkāršu vielu veidā ir ļoti aktīvi, tie gaisā ātri oksidējas, diezgan enerģiski reaģē ar ūdeni (it īpaši bārijs) un tieši savienojas ar daudziem elementiem.

Stroncija oksīds SrO un *bārija oksīds* BaO ir līdzīgi kalcijs oksīdam. Abi šie metāli veido arī peroksīdus. Bārija peroksīdu BaO_2 iegūst, karsējot bārija oksīdu gaisā aptuveni līdz 500°C temperatūrā. Augstākā temperatūrā bārija peroksīds sadalās par bārija oksīdu un skābekli. Bārija peroksīdu, tāpat kā nātrija peroksīdu, izmanto dažādu materiālu balināšanā.

Stroncija hidroksīds $\text{Sr}(\text{OH})_2$ un *bārija hidroksīds* $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ir stipras bāzes, kas ūdenī šķīst labāk nekā kalcijs hidroksīds — vienā litrā ūdens 20°C temperatūrā izšķīst 8 g stroncija hidroksīda un 38 g bārija hidroksīda. Piesātinātu bārija hidroksīda šķīdumu sauc par *barīta ūdeni* un to bieži izmanto par reagentu.

Stroncija sāļi un *bārija sāļi* ir līdzīgi kalcijs sāļiem. Karbonāti SrCO_3 un BaCO_3 un sulfāti SrSO_4 un BaSO_4 ir ūdenī ļoti maz šķīstoši, un tie izdalās no šķīduma nogulšņu veidā, ja stroncija un bārija joni sastopas ar CO_3^{2-} un SO_4^{2-} joniem. To izmanto dažādās analizēs, lai atdalītu stronciju un bāriju no citiem metāliem.

Raksturīga pazīme, pēc kuras citu no cita var atšķirt kalciju, stronciju un bāriju, ir krāsa, kuru to gaistošie sāļi piešķir nespožai liesmai. Kalcijs sāļi krāso liesmu ķieģeļsarkanā krāsā, stroncija sāļi — karmīnsarkanā krāsā, bet bārija sāļi — dzeltenajā krāsā.

OTRĀS GRUPAS BLAKUS APAKŠGRUPA

Šīs apakšgrupas elementiem — *cinkam*, *kadmijam* un *dzīvsudrabam* atoma ārējā elektronu čaulā ir divi elektroni, bet priekšpēdējā elektronu čaulā — astoņpadsmit elektronu. Šo

atomu ārējo elektronu čaulu uzbūvi var attēlot ar formulu $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$.

35. tabulā dotas dažas šo metālu īpašības.

35. tabula

Otrās grupas blakus apakšgrupas elementu dažas īpašības

	Cinks	Kadmija	Dzīvsudrabs
Atoma ārējās un priekšpēdējās elektronu čaulas uzbūve	$3s^23p^63d^{10}4s^2$	$4s^24p^64d^{10}5s^2$	$5s^25p^65d^{10}6s^2$
Atoma rādiuss (nm)	0,139	0,156	0,160
Jonizācijas enerģija			
$E \rightarrow E^+$ (eV)	9,39	8,99	10,44
$E^+ \rightarrow E^{2+}$ (eV)	17,96	16,9	18,75
Jona E^{2+} rādiuss (nm)	0,083	0,099	0,112
Metāla atomizācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ uz 1 molu atomu)	130,5	111,7	61,5
Blīvums (g/cm ³)	7,13	8,65	13,546*
Kušanas temperatūra (°C)	419,5	321,0	-38,89
Viršanas temperatūra (°C)	906	767	356,66
Procesa $E^{2+} + 2e^- = E$ elektrodā standartpotenciāls (V)	-0,763	-0,403	0,850

* 20 °C temperatūrā.

Cinka apakšgrupas elementiem reducējošās īpašības izteiktas ievērojami vājāk nekā galvenās apakšgrupas elementiem. Tas izskaidrojams tādējādi, ka šo elementu atomiem ir mazāki izmēri un atbilstoši tam šiem elementiem ir augstāka jonizācijas enerģija salīdzinājumā ar attiecīgajiem galvenās apakšgrupas elementiem (sk. 34. un 35. tab.).

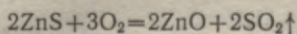
Cinka, kadmija un dzīvsudraba atomiem, tāpat kā vara apakšgrupas elementu atomiem, no ārpuses otrās (priekšpēdējās) elektronu čaulas d apakšlīmenis ir pilnīgi aizpildīts. Taču cinka apakšgrupas elementiem šis apakšlīmenis jau ir pilnīgi stabils un elektronu pārvietošanai no šī apakšlīmeņa nepieciešams ļoti liels enerģijas patēriņš. Tāpēc šiem elementiem savienojumos ir oksidēšanas pakāpe +2. Dzīvsudrabs vēl bez tam veido savienojumus, kuros tā oksidēšanas pakāpe ir +1. Taču, kā būs norādīts tālāk (sk. 216. §), dzīvsudrabs šajos savienojumos jāuzskata par divvērtīgu.

Cinka apakšgrupas elementiem raksturīga īpatnība ir tieksme veidot kompleksos savienojumus. Ar to šie elementi līdzīgi vara apakšgrupas elementiem.

214. Cinks. Galvenie dabā sastopamie cinka (*zincum*) savienojumi, no kuriem to arī iegūst, ir minerāli *galmejs* $ZnCO_3$ un

cinka māns ZnS. Kopējais cinka saturs Zemes garozā ir 0,01% (pēc masas).

Lielākajā daļā cinka rūdu cinka saturs ir samērā mazs, tāpēc rūdas iepriekš bagātina, iegūstot *cinka koncentrātu*. Tad cinka koncentrātu apdedzina. Šajā procesā cinka sulfīds pārvēršas par cinka oksīdu:



Apdedzināšanai izmanto daudzklonu krāsnis vai šahtveida krāsnis. Pēdējos gados cinka rūdu apdedzināšanai plaši izmanto apdedzināšanu verdošā slānī.

Dažādās rūpniecības nozarēs plaši izmanto metodi, pēc kuras siki sasmalcinātus cietos materiālus pakļauj apstrādei tā sauktajā *verdošajā slānī*. Šīs metodes būtība ir šāda. Caur pulverveida materiāla slāni, kas novietots uz režģa, no apakšas pūš gaisu (vai kaut kādu gāzi) ar tādu ātrumu, ka gaisa plūsmas iziet cauri sasmalcinātā materiāla slānim, intensīvi maisot to un tādējādi panākot, ka materiāls atrodas it kā verdošā stāvoklī. Tādu cietā materiāla stāvokli bieži sauc par «pseudosašķidrīnātu» stāvokli, jo vārās tikai vielas, kas atrodas šķidrā stāvoklī.

Tā kā cietais materiāls šajā procesā tieši saskaras ar gāzi, ķīmiskās reakcijas verdošajā slānī norisinās ar lielu ātrumu. Izdarot apdedzināšanu verdošajā slānī, apdedzināšanas krāšņu ražīgums palielinās 3...4 reizes, kā arī vienlaikus pilnīgāk no cinka koncentrāta tiek izdalīts cinks.

Šī metode ir diezgan efektīva, apdedzinot sulfīdu rūdas un koncentrātus, sublīmējot samērā gaistošus metālus, dažādu vielu karsēšanas, dzesēšanas un žāvēšanas procesos.

No apdedzinātā koncentrāta cinku iegūst, to reducējot ar koksu un aizvadot izveidojušos cinka tvaikus.

Cita metode cinka reducēšanai ir tā elektrolītiska izdalīšana no cinka sulfāta. Cinka sulfātu iegūst, iedarbojoties uz apdedzināto koncentrātu ar sērskābi.

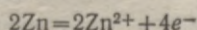
Cinks ir iezilgans, sudrabains metāls. Istabas temperatūrā tas ir diezgan trausls, bet 100...150°C temperatūrā tas viegli lokāms un velmējams loksnes. Ja cinku karsē temperatūrā, kas augstāka par 200°C, tas kļūst ļoti trausls. Gaisā tas pārklājas ar plānu oksīda vai hidroksokarbonāta kārtiņu, kas to aizsargā no tālākas oksidēšanās. Ūdens uz cinku gandrīz nemaz neiedarbojas, lai gan cinks spriegumu rindā atrodas stipri pirms ūdeņraža. Tas izskaidrojams tādējādi, ka cinka hidroksīds, kas izveidojies uz tā virsmas, cinkam reaģējot ar ūdeni, praktiski ir nešķīstošs un kavē reakcijas tālāku norisi. Cinks viegli šķīst atšķaidītās skābēs, veidojot attiecīgus sāļus. Bez tam cinks līdzīgi berilijam un citiem metāliem, kuri veido amfotērus hidroksīdus, šķīst sārmos. Ja cinku stipri karsē gaisā, tad tā tvaiki uzliesmo un sadeg ar zaļganu liesmu, veidojot ZnO.

Cinka izmantošana ir ļoti daudzveidīga. Ievērojamu daļu cinka izmanto, lai izveidotu pārklājumus uz dzelzs un tērauda izstrādā-

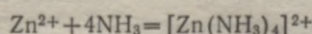
jumiem, kas paredzēti darbam atmosfēras apstākļos vai ūdenī. Cinka pārklājumi daudzus gadus labi aizsargā pamatmetālu no korozijas. Tomēr tādos apstākļos, kur ir liels gaisa mitrums un ievērojami lielas temperatūras svārstības, kā arī jūras ūdenī cinka pārklājumi nav efektīvi. Rūpniecībā plaši izmanto cinka sakausējumus ar alumīniju, varu un magniju. Ar varu cinks veido svarīgu sakausējumu grupu — misiņu (sk. 540. lpp.). Ievērojami daudz cinka izmanto galvanisko elementu izgatavošanai.

Mangāna-cinka elements. No visiem tagad izmantojamiem galvaniskajiem elementiem visvairāk izplatīts ir mangāna-cinka galvaniskais elements. Šis sistēmas elementiem ir vairāki paveidi, taču visu to darbības pamatā ir oksidēšanās-reducēšanās reakcija starp cinku un mangāna(IV) oksīdu. Viens elektrods šīs sistēmas elementiem izveidots no cinka, otrs — no mangāna(IV) oksīda MnO_2 . Abi elektrodi ievietoti amonija hlorīda šķīdumā.

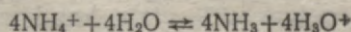
Mangāna-cinka elementa darbības procesā cinks oksidējas:



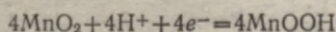
Daļu izveidojušos cinka jonu saista amonjaka molekulas, veidojot kompleksu jonu:



Amonjaka molekulas rodas šķīdumā amonija jona hidrolīzes rezultātā (sk. 251. lpp.):



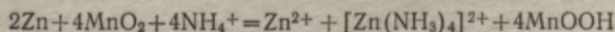
Elektroni, ko iegūst cinka oksidēšanas procesā, pa ārējo ķēdi pārvietojas uz mangāna(IV) oksīdu, kas šajā procesā reducējas. Reducējoties mangāna(IV) oksīdam, rodas vairāku produktu maisījums. Visvairāk šajā maisījumā ir savienojuma $MnOOH$, kurā mangāna oksidēšanas pakāpe ir +3:



Tādējādi mangāna-cinka elementā cinka elektrods ir anods un tas uzlādēts negatīvi, bet elektrods, kas izgatavots no MnO_2 , ir katods un tas uzlādēts pozitīvi.

Šķīdumā esošie NH_4^+ un Cl^- joni, mangāna-cinka elementam darbojoties, pārvietojas virzienos, kurus nosaka procesi, kas norisinās uz elektrodiem. Tā kā pie cinka elektroda cinka katjoni pāriet šķīdumā, bet pie katoda šķīdumā visu laiku samazinās H^+ jonu daudzums, tad izveidojas elektriskais lauks, kura ietekmē NH_4^+ joni mangāna-cinka elementa darbības laikā pārvietojas virzienā uz katodu, bet Cl^- joni — virzienā uz anodu. Tādējādi šķīdums visās tā vietās ir elektroneitrāls.

Ja saskaita pēdējos četrus vienādojumus, kas atbilst atsevišķiem mangāna-cinka elementa darbības laikā notiekošiem procesiem, tad iegūst oksidēšanās-reducēšanās reakcijas summāro vienādojumu:

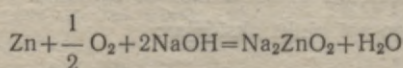


Mangāna-cinka elementi nesatur šķīdumu šī vārda parastajā izpratnē. Šo elementu darbībā nepieciešamais NH_4Cl šķīdums vienas konstrukcijas elementos ir pastas veidā, citas konstrukcijas elementos ar to piesūcināts porains kartons, kas novietots starp elektrodiem. Tāpēc šos galvaniskos elementus nosacīti sauc par sausajiem elementiem.

Mangāna-cinka elementus plaši lieto par elektroenerģijas avotiem sakaru iekārtās, dažādos mēraparātos, kabatas baterijās.

Gaisa-cinka elements. Šajā elementā negatīvais elektrods ir cinks, bet pozitīvā elektroda aktīvā viela ir gaisa skābeklis (no aktīvās ogles un grafiņa izgatavotā elektroda porās piepildītas ar gaisu). Skābeklis difundē virzienā uz robežvirsmu elektrods-šķīdums. Par elektrolīta šķīdumu izmanto NaOH vai NH_4Cl šķīdumu.

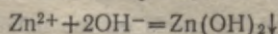
Šāda elementa darbības laikā tajā notiek oksidēšanās-reducēšanās reakcija, kura tajā gadījumā, ja ir sārmais elektrolīts, izsakāma ar šādu vienādojumu:



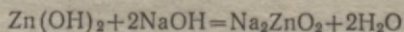
Cinka mehāniskās īpašības un izturība pret koroziju atkarīgas no citu metālu piemaisījuma tajā. Piemēram, dzelzs piemaisījumi paaugstina cinka un tā sakausējumu trauslumu un apgrūtina to apstrādi, kā arī skābēs krasi palielina cinka korozijas ātrumu. Tāpēc augstas kvalitātes cinka sakausējumos citu metālu piemaisījumi atrodas ļoti mazos daudzumos. Piemēram, svina piemaisījumi nedrīkst pārsniegt 0,01%, bet dzelzs piemaisījumi — 0,1%.

Cinka oksīds ZnO ir irdena, balta pulverveida viela, kas karsējot kļūst iedzeltena, bet atdzesējot atkal atgūst balto krāsu. Cinka oksīdu izmanto baltās eļļas krāsas (cinka baltā) izgatavošanai, kā arī medicīnā un kosmētikā (no tā izgatavo dažādas ziedes). Ievērojamu daļu iegūtā cinka oksīda izmanto par pildvielu gumijas ražošanā.

Cinka hidroksīds $\text{Zn}(\text{OH})_2$ rodas baltu nogulšņu veidā, sārmiem iedarbojoties uz cinka sāļu šķīdumiem:

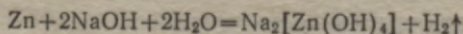


Šis nogulsnes viegli šķīst skābēs, veidojot cinka sāļus, kā arī tās šķīst sārmos, kas ņemti pārākumā, veidojot cinkātus. Tāpat cinka hidroksīds ir amfotērs savienojums. Piemēram, tam reaģējot ar NaOH , norisinās šāda reakcija:

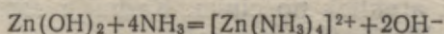


Tāpat kā berilātiem (sk. 579. lpp.), arī veidojoties cinkātiem, savienojumā $\text{Zn}(\text{OH})_2$ notiek ne tikai ūdeņraža aizvietošana ar metālu, bet arī hidroksīdjonu pievienošana. Cietā stāvoklī izdalīti, piemēram, hidroksocinkāti, kuru sastāvs atbilst formulām $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$.

Cinkam šķīstot sārmos, arī rodas hidroksocinkāti, piemēram:



Cinka hidroksīds šķīst arī amonjaka ūdens šķīdumā, veidojot kompleksos $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ jonus:

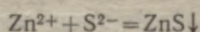


$Zn(OH)_2$ ir vājš elektrolīts. Tāpēc visi cinka sāļi, to skaitā arī cinkāti, ūdenī hidrolizējas.

Cinka sulfāts $ZnSO_4$ no ūdens šķīduma izdalās kristālhidrāta $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ veidā un šāda sastāva savienojumu sauc par *cinka vitriolu*. To izmanto krāsošanā un katūna apdrukāšanā, galvaniskajā cinkošanā (par elektrolīta galveno komponentu), medicīnā, kā arī to izmanto par izejvielu citu cinka savienojumu iegūšanai.

Cinka hlorīdu $ZnCl_2$ grūti iegūt bezūdens stāvoklī. Parasti tajā ir aptuveni 5% ūdens un hidrokslohlorīda. Cinka hlorīda šķīdumu izmanto metālu kodināšanai. Lodēšanas procesā tas veicina metāla virsmas attīrīšanu no oksīdu kārtiņas lodēšanas momentā. Šajā pašā nolūkā metālu lodēšanā un metināšanā lieto amonija tetrahlorocinkātu $(NH_4)_2[ZnCl_4]$ jeb $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$.

Cinka sulfīds ZnS ir viens no nedaudziem sulfīdiem, kas ir baltā krāsā. Cinka sulfīdu iegūst, sārmu metālu sulfīdiem vai amonija sulfīdam iedarbojoties uz cinka sāļiem:



Cinka sulfīds, kā arī cinka oksīds ietilpst tādu vielu grupā, kurām piemīt spēja *l u m i n i s c ē t* — izstarot aukstu gaismu, ja uz tiem iedarbojas starojuma enerģija vai elektroni. Luminiscences parādību plaši izmanto zinātnē un tehnikā. Tā, piemēram, svarīgu nozīmi ieguvusi luminiscentā analīze, luminiscentās spuldzes, — ko izmanto apgaismošanai, luminiscējošie ekrāni — svarīgākā detaļa katodstaru aparātos.

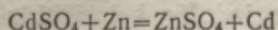
Luminiscentā analīze pamatojas uz atšķirībām dažādu vielu spīdēšanā. Šādā analīzē iespējams konstatēt ļoti niecīgus vielu daudzumus maisījumos, kā arī konstatēt atšķirības starp priekšmetiem, kas redzamajā gaismā šķiet vienādi. Izmantojot šo analīzi, nosaka stikla šķirnes, šķīro sēklas, konstatē mikrodefektus metāla izstrādājumos. To izmanto bituma un naftas krājumam, urāna rūdu meklēšanā. Luminiscentajai analīzei ir svarīga nozīme tiesu medicīnā un kriminālistikā, to izmantojot, iespējams noteikt dažādu traipu sastāvu, konstatēt dokumentu viltojumus un slepenrakstu. Šī analīzes veida jutība ir ļoti augsta. Bez tam šo analīzi var izdarīt, nebojājot analizējamo priekšmetu; atsevišķos gadījumos tam arī ir ļoti svarīga nozīme.

Luminiscentās dienas gaismas spuldzēs esošie dzīvsudraba tvaiki, laižot tiem cauri elektrisko strāvu, izdala ultravioleto starojumu, kas izraisa tādu vielu spīdēšanu, ar kurām plānā kārtā pārklāta spuldzes iekšējā virsma. Šīs vielas — *l u m i n o f o r u s* var izraudzīties tā, lai to starojums pēc spektrālā sastāva tuvuotos dienas gaismas sastāvam.

Milzīgi liela nozīme luminoforu izmantošanai ir dažādos katodstaru aparātos: katodstaru oscilogrāfos, televizoros un citos aparātos. Televizoru ekrānus parasti izgatavo no cinka sulfīda.

215. Kadmijs. Pēc īpašībām kadmijs (*cadmium*) līdzīgs cinkam, un tas sastopams cinka rūdās piemaisījuma veidā. Pēc izplatības dabā kadmijs ievērojami atpaliek no cinka. Kadmija saturs Zemes garozā ir tikai aptuveni $10^{-5}\%$ (pēc masas).

Kadmiju iegūst no cinka ražošanas atkritumiem, iedarbojoties uz tiem ar sērskābi un pēc tam izdalot kadmijs ar cinku:



Lai attīrītu iegūto produktu, to izšķīdina atšķaidītā sērskābē un realizē tā elektrolīzi.

Kadmijs ir sudrabbalts, miksts, kaļams, stiepjams metāls. Spriegumu rindā tas gan atrodas aiz cinka, tomēr pirms ūdeņraža un tāpēc izspiež ūdeņradi no skābēm. Kadmija hidroksīds $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ir vājš elektrolīts, tāpēc kadmija sāļi hidrolizējas un to šķīdumiem ir skāba reakcija.

Kadmijs spēcīgi absorbē lēnos neitronus. Tāpēc kadmija stieņus izmanto kodolreaktoros ķēdes reakcijas ātruma regulēšanai. Kadmiju izmanto sārnu akumulatoros (sk. 244. §). Bez tam kadmijs ietilpst arī dažos sakausējumos kā viens no komponentiem. Tā, piemēram, vara sakausējumus, kas satur aptuveni 1% Cd (kadmija bronza), izmanto telegrāfa, telefona, trolejbusu vadu izgatavošanai, jo šiem sakausējumiem piemīt lielāka izturība un dilumizturība nekā varam. Vairāki viegli kūstoši sakausējumi, piemēram, sakausējumi, ko izmanto automātiskajos ugunsdzēsības aparātos, satur kadmijs. Lai gan kadmija cena ir augsta, to izmanto tērauda izstrādājumu kadmēšanai, jo uz tā virsmas izveidojas oksīda kārtiņa, kurai piemīt aizsargājoša iedarbība. Kadmēšana ir efektīvāka nekā cinkošana tādām detaļām, kas darbojas jūras ūdenī vai citās vidēs.

Ja kadmijs stipri karsē, tas sadeg, pārvēršoties par brūnu kadmija oksīdu CdO .

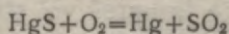
Kadmija hidroksīdam $\text{Cd}(\text{OH})_2$ atšķirībā no cinka hidroksīda nav spilgti izteiktu skābes īpašību, un tas praktiski nešķīst sārmos.

No kadmija sāļiem jāmin kadmija sulfīds CdS , kas veido dzeltenas nogulsnes, ja uz kadmija sāļu šķīdumiem iedarbojas ar sērūdeņradi. Kadmija sulfīdu izmanto dzeltenās krāsas un krāsaino stiklu izgatavošanā.

Visi ūdenī un atšķaidītās skābēs šķīstošie kadmija savienojumi ir indīgi. Ļoti bīstama ir arī tāda gaisa ieelpošana, kurš satur kadmija oksīda «dūmus».

216. Dzīvsudrabs. Dzīvsudrabs (*hydrargyrum*) dabā ir maz izplatīts. Tā saturs Zemes garozā ir tikai aptuveni $10^{-6}\%$ (pēc masas). Reizēm dzīvsudrabs sastopams tīrradņu veidā, kuru ielāsmojumi atrodami iežos. Tomēr galvenokārt dzīvsudrabs dabā sastopams spilgti sarkanā dzīvsudraba(II) sulfīda HgS jeb *cinobra* veidā. Šo minerālu izmanto sarkanās krāsas izgatavošanai.

No cinobra dzīvsudrabu iegūst, rūdu apdedzinot. Šajā procesā dzīvsudrabs izdalās tvaiku veidā un kondensējas dzesējamā uztvērējā:



Dzīvsudrabs ir vienīgais metāls, kas istabas temperatūrā ir šķidrā stāvoklī. Dzīvsudrabu plaši izmanto ķīmiskajā rūpniecībā par katodu nātrija hidroksīda un hlora elektrolītiskajā ražošanā, par katalizatoru daudzu organisko savienojumu iegūšanā un urāna bloku šķīdināšanā (atomenerģētikā). To izmanto dienas gaismas spuldžu izgatavošanā (sk. 214. §), kā arī kvarca spuldžu, manometru un termometru izgatavošanā. Kalnrūpniecībā dzīvsudrabu izmanto zelta atdalīšanai no nemetālu piemaisījumiem.

Dzīvsudrabam piemīt spēja šķīdināt daudzus metālus, veidojot ar tiem dažēji šķidrums, dažēji cietus sakausējumus, tā sauktās amalgamas. Vienlaikus bieži vien rodas dzīvsudraba ķīmiskie savienojumi ar metāliem.

Nātrija amalgamu plaši lieto par reducētāju. Alvas un sudraba amalgamas izmanto zobu plombēšanā.

Sevišķi viegli veidojas zelta amalgama, tāpēc zelta izstrādājumi nedrīkst saskarties ar dzīvsudrabu. Dzelzs neveido amalgamas, tāpēc dzīvsudrabu var pārvadāt tērauda traukos.

Dzīvsudrabs parasti piemaisījumu veidā satur citus metālus. Lielu daļu piemaisījumu var izdalīt, saskalinot dzīvsudrabu kopā ar dzīvsudraba (II) nitrāta šķīdumu. Tad tie metāli, kas spriegumu rindā atrodas pirms dzīvsudraba (pie tiem pieder lielākā daļa metālu), pāriet šķīdumā, izspiežot no tā ekvivalentus dzīvsudraba daudzumus. Dzīvsudrabu var pilnīgi attīrīt, to vairākkārt pārtvaicējot; visieteicamāk to realizēt pazeminātā spiedienā.

Dzīvsudraba tvaiki ir ļoti indīgi, un tie var izraisīt smagu saindēšanos. Saindēšanos var izraisīt pat tāds niecīgs daudzums dzīvsudraba tvaiku, kas rodas istabas temperatūrā. Tāpēc saskarē ar dzīvsudrabu nepieciešama liela piesardzība. Dzīvsudrabu nedrīkst uzglabāt vaļējos traukos. Visi darbi ar dzīvsudrabu jāveic uz emaljētām paplātēm vai dzelzs paplātēm. Ļoti bīstami, ja dzīvsudrabs izlīst uz grīdas. Krītot tas sadalās ļoti daudzos sikos pilieniņos, kuri nokļūst grīdas spraugās un ilgstošu laiku var saindēt atmosfēru. Ja dzīvsudrabs izlījis uz grīdas, tas nekavējoties rūpīgi jāsavāc, izmantojot putekļu sūcēju vai pipeti ar baloniņu. Lai aizvāktu dzīvsudrabu, var izmantot arī speciālus reaģentus (demerkurizatorus). Par demerkurizatoriem izmanto pulverveida sēru, 20% FeCl₃ šķīdumu, minerāleļļas un ūdens emulsiju, kas satur pulverveida sēru un jodu, 10% KMnO₄ šķīdumu, kurš paskābināts ar sālsskābi.

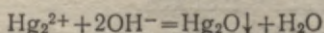
No cinka apakšgrupas metāliem dzīvsudrabs ir vismazāk aktīvs, jo tā atomiem piemīt augsta jonizācijas enerģija (sk. 35. tab.). Sālsskābe un atšķaidīta sērskābe, kā arī sārmī uz dzīvsudrabu neiedarbojas. Dzīvsudrabs viegli šķīst slāpekļskābē. Koncentrētā sērskābē dzīvsudrabs šķīst paaugstinātā temperatūrā.

Gaisā dzīvsudrabs istabas temperatūrā neoksidējas. Ja dzīvsudrabu ilgstoši karsē līdz temperatūrai, kas tuva tā viršanas temperatūrai, dzīvsudrabs savienojas ar gaisa skābekli, veidojot *dzīvsudraba(II) oksīdu* HgO sarkanā krāsā, kurš, ja to karsē vēl stiprāk, sadalās atkal par dzīvsudrabu un skābekli. Dzīvsudraba(II) oksīdā dzīvsudraba oksidēšanas pakāpe ir +2. Pazīstams arī cits dzīvsudraba oksīds melnā krāsā, kurā dzīvsudraba oksidēšanas pakāpe ir +1. Tas ir *dzīvsudraba(I) oksīds* Hg_2O .

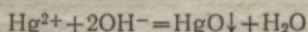
Visos dzīvsudraba(I) savienojumos dzīvsudraba atomi saistīti savā starpā, veidojot divvērtīgas grupas $-\text{Hg}_2-$ jeb $-\text{Hg}-\text{Hg}-$.

Tātad dzīvsudrabs ir divvērtīgs arī šajos savienojumos, bet katra dzīvsudraba atoma viena vērtības vienība tiek izmantota saites veidošanai ar otru dzīvsudraba atomu. Šī saite saglabājas arī dzīvsudraba(I) sāļu šķīdumos, kuri satur dzīvsudraba jonus. Tādējādi dzīvsudraba(I) sāļu sastāvs, kurā ir vienvērtīgs skābes atlikums R, jāattēlo nevis ar empīrisko formulu HgR , bet ar formulu Hg_2R_2 (piemēram, Hg_2Cl_2).

Viena no dzīvsudraba īpatnībām ir tāda, ka tam nav pazīstami hidroksīdi. Tajos gadījumos, kad tie, šķiet, varētu rasties, rodas bezūdens oksīdi. Tā, piemēram, sārmim iedarbojoties uz dzīvsudraba(I) sāļu šķīdumiem, rodas brūnganmelns dzīvsudraba(I) oksīda nogulsnes:

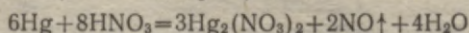


Tieši tāpat no dzīvsudraba(II) sāļu šķīdumiem sārmī izgulsnē dzīvsudraba(II) oksīdu:

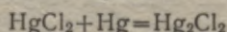


Izveidojas dzeltenas nogulsnes, bet karsējot tās pārvēršas dzīvsudraba(II) oksīda citā modifikācijā, kas ir sarkanā krāsā.

Dzīvsudraba(I) nitrāts $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ir viens no nedaudziem šķīstošiem dzīvsudraba(I) sāļiem. To iegūst, iedarbojoties ar aukstu atšķaidītu slāpekļskābi uz dzīvsudrabu, kas ņemts pārākumā:

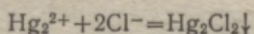


Dzīvsudraba(I) hlorīds Hg_2Cl_2 jeb *kalomels* ir balta ūdenī nešķīstoša pulverveida viela. Tā rodas, ja karsē HgCl_2 un dzīvsudraba maisījumu:

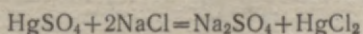


Dzīvsudraba(II) nitrātu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ iegūst, iedarbojoties ar karstu slāpekļskābi, kas ņemta pārākumā, uz dzīvsudrabu. Šis sāls labi šķīst ūdenī. Atšķaidītos šķīdumos, ja to sastāvā nav brīvas slāpekļskābes, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ hidrolizējas, veidojot baltas bāziskā sāls $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nogulsnes. Ja bāzisko sāli karsē kopā ar lielu daudzumu ūdens, tad šis sāls sadalās un rezultātā rodas dzīvsudraba(II) oksīds.

Dzīvsudraba(I) hlorīdu var iegūt arī, iedarbojoties ar sālsskābi vai nātrija hlorīdu uz šķīstošiem dzīvsudraba(I) sāļiem:



Dzīvsudraba(II) hlorīdu HgCl_2 jeb *sublimātu* var iegūt, dzīvsudrabam tieši iedarbojoties ar hloru. Tā ir bezkrāsaina viela, kas samērā maz šķīst aukstā ūdenī (20 °C temperatūrā 100 gramos ūdens izšķīst 6,6 g HgCl_2). Paaugstinot temperatūru, dzīvsudraba(II) hlorīda šķīdība stipri palielinās, 100 °C temperatūrā sašņiedzot 58 gramus 100 gramos ūdens. No šķīduma HgCl_2 kristalizējas garu spīdīgu prizmu veidā. Parasti šo sāli iegūst, karsējot dzīvsudraba(II) sulfātu kopā ar nātrija hlorīdu:

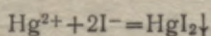


Izveidojies savienojums sublimējas. No tā arī radies šīs vielas nosaukums.

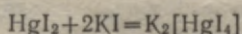
Dzīvsudraba(II) hlorīda ūdens šķīdums praktiski nevada elektrisko strāvu. Tādējādi HgCl_2 ir viens no nedaudzajiem sāļiem, kuri ūdens šķīdumā gandrīz nemaz nedisociē jonus. Kā norādīts 147. lappusē, tas izskaidrojams ar Hg^{2+} jona spēcīgo polarizējošo iedarbību.

Dzīvsudraba(II) hlorīds, tāpat kā visi šķīstošie dzīvsudraba sāļi, ir spēcīga inde. To izmanto sēklu kodināšanā, ādu mīcēšanā, citu dzīvsudraba sāļu iegūšanā, audumu krāsošanā, par katalizatoru organiskajā sintēzē un par dezinficējošu līdzekli (sk. 345. lpp.).

Dzīvsudraba(II) jodīds HgI_2 veido skaistas oranžsarkanas nogulsnes, ja ar kālija jodīda šķīdumu iedarbojas uz dzīvsudraba(II) sāļiem:



Kālija jodīda pārākumā šis sāls viegli šķīst, veidojot bezkrāsainu kompleksā sāls $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ šķīdumu:



Dzīvsudraba(II) sulfīds HgS sastopams dabā (sk. iepriekš). Mākslīgi to var iegūt, tieši savienojot sēru ar dzīvsudrabu vai iedarbojoties ar sērūdeņradi uz dzīvsudraba(II) sāļu šķīdumiem. Šis sāls ir melnā krāsā.

Ja melno dzīvsudraba(II) sulfīdu karsē bez gaisa klātienes, tad tas pārvēršas sarkanā kristāliskā modifikācijā — cinobrā.

XX nodaļa

PERIODISKĀS SISTĒMAS TREŠĀ GRUPA

Periodiskās sistēmas trešajā grupā atrodas ļoti liels skaits ķīmisko elementu, jo tās sastāvā vēl bez galvenās apakšgrupas un blakus apakšgrupas elementiem ietilpst arī elementi ar kārtas skaitli 58...71 (lantanoīdi) un ar kārtas skaitli 90...103 (aktinoīdi). Lantanoīdus un aktinoīdus apskatīsim kopā ar blakus apakšgrupas elementiem.

TREŠĀS GRUPAS GALVENĀ APAKŠGRUPA

Trešās grupas galvenajā apakšgrupā ietilpstošajiem elementiem — *boram, alumīnijam, gallijam, indijam un tallijam* atoma ārējā elektronu čaulā ir trīs elektroni. No ārpuses otrā elektronu čaulā bora atomam ir divi elektroni, alumīnija atomam — astoņi, gallija, indija un tallija atomiem — astoņpadsmit elektronu. Šo elementu svarīgākās īpašības norādītas 36. tabulā.

36. tabula

Bora, alumīnija un tā analoģu dažas īpašības

	Bors	Alumīnījs	Gallijs	Indijs	Tallijs
Atoma ārējās elektronu čaulas uzbūve	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Atoma rādiuss (nm)	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Jonizācijas enerģija					
$E \rightarrow E^+$ (eV)	8,3	5,99	6,00	5,79	6,11
$E^+ \rightarrow E^{2+}$ (eV)	25,15	18,8	20,5	18,9	20,4
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$ (eV)	37,9	28,4	30,7	28,0	29,8
Jona E^{3+} rādiuss (nm)	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Atomizācijas standartentalpija (kJ uz 1 molu atomu)	561,5	329,3	272,9	238,1	180,7
Blīvums (g/cm^3)	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Kušanas temperatūra ($^{\circ}C$)	2075	660	29,8	156,4	304
Viršanas temperatūra ($^{\circ}C$)	3700	2520	2205	2000	1475

Šīs apakšgrupas elementiem metālu īpašības izteiktas vājāk nekā otrās grupas galvenās apakšgrupas un it īpaši pirmās grupas galvenās apakšgrupas atbilstošajiem elementiem, turpreti boram pārsvarā ir nemetālu īpašības. Savienojumos šo elementu oksidē-

šanas pakāpe ir +3. Taču, palielinoties šo elementu atommasai, sastopamas arī zemākas oksidēšanas pakāpes. Apakšgrupas pēdējam elementam tallijam visstabilāki ir tie savienojumi, kuros tā oksidēšanas pakāpe ir +1.

Palielinoties kārtas skaitlim, aplūkojamiem elementiem, tāpat kā citu galveno apakšgrupu elementiem, metālu īpašības ievērojami pastiprinās. Tā, piemēram, bora oksīdam piemīt skābas īpašības, alumīnija, gallija un indija oksīdiem — amfotēras īpašības, bet tallija (III) oksīdam ir bāziskas īpašības.

Praktiskā ziņā svarīgākie trešās grupas elementi ir bors un alumīnijs.

217. Bors. Bors (*borum*) ir samērā maz izplatīts dabā. Tā kopējais daudzums Zemes garozā ir aptuveni $10^{-3}\%$ (pēc masas).

Galvenie dabiskie bora savienojumi ir borskābe H_3BO_3 un borskābju sāļi, no kuriem visvairāk pazīstams boraks $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

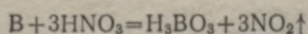
Lai gan bors atrodas periodiskās sistēmas trešajā grupā, īpašību ziņā tas vairāk līdzīgs nevis citiem šīs grupas elementiem, bet gan ceturtais grupas elementam silīcijam. Šajā gadījumā izpaužas diagonālā līdzība, kas jau minēta, aplūkojot beriliju. Tā, piemēram, bors līdzīgi silīcijam veido vājas skābes, kuras neuzrāda amfotēras īpašības, turpretī $Al(OH)_3$ ir amfotēra bāze. Bora un silīcija savienojumi ar ūdeņradi atšķirībā no cietā alumīnija hidrīda ir gaistošas vielas, kas gaisā pašas no sevis uzliesmo. Tāpat kā silīcijs, bors veido savienojumus ar metāliem, no kuriem daudzi izceļas ar lielu cietību un augstu kušanas temperatūru.

Boru brīvā veidā iegūst, reducējot bora oksīdu B_2O_3 ar magniju. Tad bors izdalās amorfa pulvera veidā, kurā atrodas piemaisījumi. Tīru kristālisku boru iegūst, termiski sadalot vai reducējot tā halogēnīdus, kā arī sadalot bora savienojumus ar ūdeņradi. Kristāliskais bors ir melnā krāsā un starp vienkāršām vielām tas cietības ziņā atpaliek tikai no dimanta.

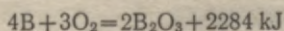
Dabā esošais bors sastāv no diviem stabiliem izotopiem — ^{10}B un ^{11}B . Izotops ^{10}B spēcīgi absorbē lēnos neitronus. Tāpēc boru un tā savienojumus izmanto kodoltehnikā. No tiem izgatavo regulēšanas stieņus reaktoriem, kā arī tos izmanto par materiālu, kas aizsargā no neitronu starojuma.

Metalurģijā boru izmanto par piedevu tēraudam un dažiem krāsainiem sakausējumiem. Ļoti mazu bora daudzumu piedeva sakausējumos samazina graudu izmērus, tādējādi uzlabojot sakausējumu mehāniskās īpašības. Izmanto arī tērauda izstrādājumu virsmas piesātināšanu ar boru — *borēšanu*; tā paaugstina to cietību un izturību pret koroziju.

Ūdens uz boru neiedarbojas. Turpretī koncentrēta sērskābe un koncentrēta slāpekļskābe oksidē boru par borskābi. Piemērs:



Istabas temperatūrā bors savienojas tikai ar fluoru. Gaisā bors neoksidējas. Ja amorfo boru sakarsē līdz 700 °C, tad tas aizdegas un deg ar iesarkanu liesmu, pārvēršoties par oksīdu:



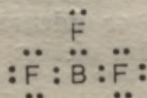
Sajā reakcijā izdalās liels siltuma daudzums.

Augstā temperatūrā bors savienojas ar daudziem metāliem, veidojot borīdus, piemēram, magnija borīdu Mg_3B_2 . Daudzi borīdi ir ļoti cieti un ķīmiskā ziņā stabili, pie tam tie saglabā šīs īpašības arī augstās temperatūrās. Borīdiem raksturīga arī grūtkūstamība. Tā, piemēram, cirkonija borīds ZrB_2 kūst 3040 °C temperatūrā. Šo īpašību dēļ dažu metālu borīdus izmanto reaktīvo dzinēju detaļu izgatavošanai un gāzturbīnu lāpstiņu izgatavošanai.

Ja stipri karsē bora un ogles maisījumu, rodas bora karbīds B_4C . Tā ir grūti kūstoša viela (kuš. temp. ~2350 °C), kurai piemīt ļoti liela cietība un ķīmiskā stabilitāte. Bora karbīdu izmanto cieto sakausējumu apstrādei. Tā mehāniskās īpašības saglabājas arī augstās temperatūrās.

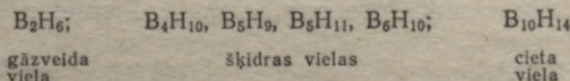
Ar halogēniem bors reaģē karsējot un veido vielas ar vispārīgu formulu $BHal_3$. Kā jau norādīts piemērā ar BF_3 (sk. 132. lpp.), šajos savienojumos bors atrodas sp^2 hibridizācijas stāvoklī un veido ar halogēniem plakniskas molekulas, kur leņķi starp saitēm $Hal-B-Hal$ ir 120°.

Bora halogēnīdi, tāpat kā citi bora savienojumi, kuriem nav polimēru uzbūve, ir tādi savienojumi, kuros ir elektronu deficīts (sk. 578. lpp.). Tā, piemēram, bora fluorīda molekulā bora atoma ārējā elektronu čaulā atrodas tikai seši elektroni:

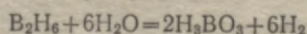


Tātad šajā stāvoklī bora atoms var būt elektronu pāra akceptors. Patiesi, BF_3 savienojas pēc donorakceptorā mehānisma ar ūdeni, amonjaku un citām vielām. Pazīstams arī kompleksais anjons BF_4^- . Visos līdzīgos savienojumos bora kovalence un koordinācijas skaitlis vienāds ar četri, bet bora atoms atrodas sp^3 hibridizācijas stāvoklī un veido tetraedriskas struktūras.

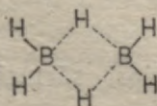
Borūdeņraži (borāni). Sālsskābei iedarbojoties uz magnija borīdu Mg_3B_2 , rodas sarežģīts dažādu borūdeņražu maisījums, kuri analogi ogleņdeņražiem un silīcijūdeņražiem. No šī maisījuma tīrā veidā izdalīti šādi borūdeņraži:



Galvenais produkts, kas rodas, magnija borīdam reaģējot ar sālsskābi, ir tetraborāns B_4H_{10} , kurš ir gaistošs šķidrums (virš. temp. $18^\circ C$) ar ļoti nepatīkamu smaku un kura tvaiki gaisā paši no sevis uzliesmo. Uzglabājot tetraborāns pakāpeniski sadalās un veido vienkāršāko no iegūtajiem borūdeņražiem — diborānu B_2H_6 . Diborāns ir gāze, kas kondensējas par šķidrumu $-92,5^\circ C$ temperatūrā. Tas gaisā neaizdegas. Ūdens iedarbībā diborāns, tāpat kā citi borūdeņraži, tūlīt sadalās, atšķeļot ūdeņradi un veidojot borskābi H_3BO_3 :



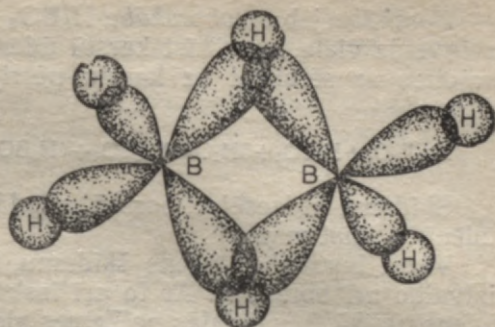
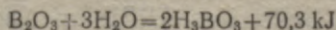
Borūdeņražu molekulās bora atomi cits ar citu saistīti ar ūdeņraža tiltiņu starpniecību, piemēram:



Ar svītrlīniju šajā shēmā parādītas trīscentru saites: šeit kopīgais elektronu pāris aizņem molekulāro orbitāli, kas ietver trīs atomus — tiltiņu veidojošo ūdeņraža atomu un abus bora atomus. Šāda orbitāle veidojas, pārklājoties ūdeņraža atoma $1s$ orbitālei ar divu bora atomu sp^3 hibridizētajām orbitālēm (164. att.). Četri «galējie» ūdeņraža atomi saistīti ar bora atomiem ar parastajām divcentru divelektronu saitēm. Tādējādi no divpadsmit valences elektroniem, kas atrodas atomos, kuri veido diborāna molekulu, astoņi elektroni piedalās divcentru saišu $B-H$ veidošanā, bet četri elektroni veido divas trīscentru saites $B-H-B$.

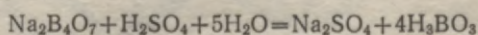
Vislielākā praktiskā nozīme ir bora savienojumiem ar skābekli.

Bora oksīdu B_2O_3 var iegūt, vai nu boru tieši savienojot ar skābekli, vai arī karsējot borskābi. B_2O_3 ir bezkrāsaina trausla stiklveida viela, kas kūst aptuveni $300^\circ C$ temperatūrā. Bora oksīds ir ļoti ugunsizturīga viela un to nevar reducēt ar ogli, pat ja to sakarsē līdz baltkvēlei. Tas šķīst ūdenī, veidojot borskābi un izdalot siltumu:



164. att. Atomāro orbitāju pārklāšanās diborāna molekulā.

Borskābe jeb *ortoborskābe* H_3BO_3 ir balta, kristāliska, spīdīga, zvīņveida viela, kas šķīst karstā ūdenī. Borskābi var iegūt, iedarbojoties ar sērskābi uz karstu nātrija tetraborāta $Na_2B_4O_7$ šķīdumu:



Šķīdumu atdzesējot, borskābe izdalās kristālu veidā, jo aukstā ūdenī tā šķīst maz.

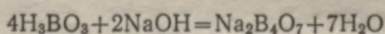
Vārot borskābes ūdens šķīdumu, kopā ar ūdens tvaiku daļēji iztvaiko arī borskābe. Ar to arī izskaidrojama borskābes klātie ūdens tvaikā, kas izdalās no Zemes plaisām vulkāniskos apgabalos.

Borskābe pieder pie ļoti vājām skābēm ($20^\circ C$ temperatūrā $K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$).

Ja borskābi karsē, tā zaudē ūdeni, vispirms pārvēršoties par *metaborskābi* HBO_2 , bet pēc tam par bora oksīdu B_2O_3 . Borskābi lieto emalju un glazūru izgatavošanā, speciālu stikla šķirņu ražošanā, papīrrūpniecībā, ādu rūpniecībā un par dezinficējošu līdzekli.

Borskābju sāļi — *borāti* — lielākoties ir nevis ortoborskābes H_3BO_3 atvasinājumi, bet gan *tetraborskābes* $H_2B_4O_7$ un citu ar ūdeni nabagāku borskābju atvasinājumi.

Nātrija tetraborāts jeb *boraks* veido lielus, bezkrāsainus caurspīdīgus kristālus ar sastāvu $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, kuri sausā gaisā viegli sairst. Boraku iegūst, borskābei reaģējot ar nātrija hidroksīdu:



Boraka ūdens šķīdumiem hidrolīzes dēļ ir stipri sārmaina reakcija.

Karsējot boraks zaudē kristalizācijas ūdeni un kūst. Izkausētā stāvoklī tas šķīdina dažādu metālu oksīdus, veidojot metaborskābes dubultsāļus (no kuriem daudziem ir tāda krāsa, kāda raksturīga attiecīgā metāla jonam). Uz šo īpašību pamatojas boraka izmantošana metālu metināšanā, griešanā un lodēšanā. Boraku plaši izmanto viegli kūstošu glazūru izveidošanai fajansa un porcelāna izstrādājumiem un it īpaši čuguna traukiem (emalja). Vēl bez tam to izmanto speciālu stikla šķirņu izgatavošanai un par mēslojumu, jo bors mazos daudzumos ir nepieciešams augiem.

218. Alumīnijs. Alumīnijs (*aluminium*) ir Zemes garozā visizplatītākais metāls. Tas ietilpst mālu, laukšpatu, vizlas un daudzu citu minerālu sastāvā. Kopējais alumīnija daudzums Zemes garozā ir 8% (pēc masas).

Galvenā alumīnija ražošanas izejviela ir boksīti, kuru sastāvā ir 32...60% *alumīnija oksīda* Al_2O_3 . Pie svarīgākajām alumīnija rūdām pieder arī *alunīts* $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ un *nefelīns* $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Padomju Savienībā ir pietiekami alumīnija rūdu krājumi. Līdz ar boksītiem, kuru atradnes ir Urālos, Baškīrijas APSR un Kaza-

hijā, bagāts alumīnija avots ir nefelīns, kurš kopā ar apatītu veido iegulas Hibīnu kalnos. Ievērojami lielas alumīnija izejvielu iegulas ir Sibīrijā.

Alumīniju pirmoreiz ieguva F. Vēlers 1827. gadā, iedarbodamies ar kāliju uz alumīnija hlorīdu. Tomēr, neraugoties uz to, ka alumīnijs ir plaši izplatīts dabā, līdz XIX gadsimta beigām tas piederēja pie retiem metāliem.

Tagad alumīniju ļoti lielos daudzumos iegūst no alumīnija oksīda Al_2O_3 pēc elektrolītiskās metodes. Alumīnija oksīdam, ko izmanto šim nolūkam, jābūt pietiekami tīram, jo no izkausētā alumīnija izdalīt piemaisījumus ir ļoti grūti. Attīrīto Al_2O_3 iegūst, pārstrādājot dabā esošo boksītu.

Alumīnija iegūšana ir sarežģīts process, kas saistīts ar lielām grūtībām. Galvenā izejviela — alumīnija oksīds — nevada elektrisko strāvu un tam ir ļoti augsta kušanas temperatūra (aptuveni $2050^\circ C$). Tāpēc elektrolīzes procesam izmanto izkausētu kriolītu* $Na_3[AlF_6]$ un alumīnija oksīda Al_2O_3 maisījumu. Maisījums, kurā ir aptuveni 10% (pēc masas) Al_2O_3 , kūst $960^\circ C$ temperatūrā un tā elektrovadītspēja, blīvums un viskozitāte ir visvairāk piemēroti procesa norisei. Lai vēl papildus uzlabotu šos raksturlielumus, maisījuma sastāvā ievada piedevas — AlF_3 , CaF_2 un MgF_2 . Tādējādi elektrolīzes procesu iespējams realizēt $950^\circ C$ temperatūrā.

Elektrolīzes iekārtai — elektrolizeram, kurā kausē alumīniju, ir dzelzs korpuss, kas no iekšpuses izklāts ar ugunsizturīgiem ķieģeļiem. Elektrolīzes iekārtas pamatne (klons), kas izveidota no presētas ogles blokiem, ir katods. Anodi (viens vai vairāki) ievadīti elektrolizerā no augšas. Tie izveidoti no alumīnija karkasa un piepildīti ar ogles briketēm. Modernajās rūpnīcās elektrolizerus uzstāda sēriju veidā. Katra sērija sastāv no 150 un vairāk elektrolizeriem.

Elektrolīzes procesā uz katoda izdalās alumīnijs, bet uz anoda — skābeklis. Alumīnijam ir lielāks blīvums nekā sākotnējam kausējumam, tāpēc tas uzkrājas elektrolīzera apakšējā daļā. No turienes to periodiski izvada. Atbilstoši izvadītajam metāla daudzumam, kausējumā ievieto jaunas alumīnija oksīda porcijas. Skābeklis, kas izdalās elektrolīzē, reaģē ar anoda oglekli, kurš sadeg, veidojot CO un CO_2 .

Krievijā pirms revolūcijas alumīniju neražoja. Padomju Savienībā pirmā alumīnija rūpnīca (Volhovas rūpnīca) sāka darboties 1932. gadā, bet jau 1935. gadā mūsu valsts alumīnija ražošanā ieņēma trešo vietu pasaulē.

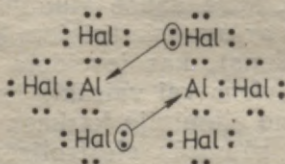
Bora un alumīnija atomiem ir vienāda ārējās elektronu čaulas uzbūve. Tas arī nosaka šo elementu īpašību līdzību. Tā, piemēram,

* Alumīnija ražošanā ļoti nepieciešamā minerāla kriolīta nogulas sastopamas ārkārtīgi reti. Tāpēc kriolītu parasti iegūst mākslīgi, alumīnija hidroksīdam reaģējot ar fluorūdeņražskābi un pēc tam neitralizējot skābo šķīdumu ar nātrija karbonātu (sodu).

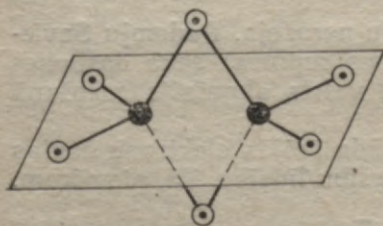
alumīnijam, tāpat kā boram, raksturīga tikai oksidēšanas pakāpe +3. Tomēr alumīnijam salīdzinājumā ar boru ir stipri lielāks atoma rādiuss (0,091 nm — boram, bet 0,143 nm — alumīnijam) un bez tam alumīnija atomam ir vēl viena astoņelektronu čaula, kas ekranē atoma kodolu. Tā rezultātā alumīnijam pavājinās ārējo elektronu saistība ar atoma kodolu un samazinās atoma jonizācijas enerģija (sk. 36. tab.). Tāpēc alumīnijam metālu īpašības izteiktas daudz spilgtāk nekā boram. Tomēr ķīmiskās saites, ko alumīnijs veido ar citiem elementiem, galvenokārt ir kovalentās saites.

Cita alumīnijam (kā arī tā analogiem — gallijam, indijam un tallijam) raksturīga īpatnība salīdzinājumā ar boru ir tā, ka alumīnija atomam ārējā elektronu čaulā ir brīvi *d* apakšlīmeņi. Tāpēc alumīnija koordinācijas skaitlis tā savienojumos nav tikai četri kā boram, bet ir arī seši.

AlE_3 tipa alumīnija savienojumos, tāpat kā analogos bora savienojumos, ir elektronu deficīts — šādu savienojumu atsevišķās molekulās alumīnija atoma ārējā elektronu čaulā atrodas tikai seši elektroni. Tāpēc šajās molekulās alumīnija atoms var būt elektronu pāru akceptors. Tā, piemēram, alumīnija halogēnīdiem raksturīga dimēru veidošanās, kas norisinās pēc donorakceptorā mehānisma (shēmā Hal — halogēna atoms):



Kā redzams, līdzīgās dimēru molekulās ir pa diviem tiltiņu veidojošiem halogēna atomiem. Savienojuma Al_2Cl_6 telpiskā uzbūve parādīta 165. attēlā. Alumīnija halogēnīdi eksistē dimēru Al_2Hal_6 molekulu veidā kausējumu un tvaiku stāvoklī. Tomēr pēc senas tradīcijas to sastāvu pieņemts attēlot ar formulu $AlHal_3$. Arī šajā grāmatā turpmāk izmantosim šo alumīnija halogēnīdu formulu rakstības veidu.



165. att. Al_2Cl_6 molekulas telpiskās uzbūves shēma:

melnie riņķīši — alumīnija atomi, gaišie riņķīši — hlora atomi.

Alumīnija hidrīds AlH_3 arī ir tāds savienojums, kurā ir elektronu deficīts. Tomēr ūdeņraža atomam atšķirībā no halogēnu atomiem $AlHal_3$ molekulās nav nedalīta elektronu pāra un tas nevar būt elektronu donors. Tāpēc šajā savienojumā atsevišķas AlH_3 molekulas savstarpēji saistītas ar tiltiņus veidojošo ūdeņraža atomu starpniecību, izveidojoties triscentru saitēm, kas analogas borūdeņraža molekulās esošajām saitēm (sk. 599. lpp.). Tā rezultātā rodas ciets polimērs, kura sastāvu var attēlot ar formulu $(AlH_3)_n$.

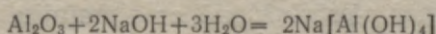
Alumīnijs ir sudrabbalts viegls metāls. Tas viegli izstiepjams stieplē un izvelmējams plānu lokšņu veidā.

Istabas temperatūrā alumīnijs gaisā nemainās. Taču tas notiek tikai tāpēc, ka alumīnija virsma pārklāta ar plānu oksīda kārtiņu, kurai piemīt ļoti spēcīga aizsargājoša iedarbība. Ja šo kārtiņu noārda, piemēram, amalgamējot alumīniju, metāls strauji oksidējas un samērā stipri sakarst.

Alumīnija elektroda standartpotenciāls vienāds ar $-1,663$ V. Lai gan tā standartpotenciāla vērtība ir stipri negatīva, alumīnijs neizspiež ūdeņradi no ūdens tāpēc, ka uz tā virsmas izveidojusies oksīda aizsargkārtiņa. Turpretī amalgamēts alumīnijs, uz kura virsmas neveidojas blīva oksīda kārtiņa, enerģiski reaģē ar ūdeni, izdalot ūdeņradi.

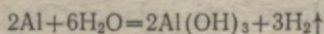
Atšķaidīta sāļsskābe un atšķaidīta sērskābe viegli šķīdina alumīniju, it īpaši paaugstinātā temperatūrā. Stipri atšķaidīta slāpekļskābe un auksta koncentrēta slāpekļskābe nešķīdina alumīniju.

Ja uz alumīniju iedarbojas sārma ūdens šķīdumi, oksīda kārtiņa izšķīst, pie tam veidojas alumīnāti — sāļi, kuros alumīnijs ietilpst anjona sastāvā. Piemērs:

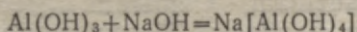


nātrija tetra-
hidroksoalumināts

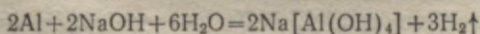
Alumīnijs, kas zaudējis aizsargkārtiņu, reaģē ar ūdeni, izdalot no tā ūdeņradi:



Reakcijā izveidojies alumīnija hidroksīds reaģē ar sārma, kas ir pārākumā, veidojot hidroksaluminātu:



Reizinot šo vienādojumu ar divi un iegūto vienādojumu saskaitot ar iepriekšējo vienādojumu, iegūst vienādojumu reakcijai, kas noris, ja alumīniju šķīdina sārma ūdens šķīdumā:



Alumīnijs ievērojami šķīst sāļu šķīdumos, kuriem to hidrolīzes dēļ ir skāba vai sārmaina reakcija, piemēram, Na_2CO_3 šķīdumā.

Stipri karsējot pulverveida alumīniju (vai plānu alumīnija foliju), tas uzliesmo un sadeg ar apzīlinoši spožu baltu liesmu, veidojot alumīnija oksīdu Al_2O_3 .

Alumīniju galvenokārt izlieto tā sakausējumu ražošanai. Legējošās piedevas (piemēram, varu, silīciju, magniju, cinku, mangānu) ievada alumīnijā visbiežāk tāpēc, lai palielinātu tā izturību. Plaši izplatīts ir dūralumīnijs, kurš satur varu un magniju, silumīns, kurā galvenā piedeva ir silīcijs, magnālijs (alumīnija sakausējums, kurā ir 9,5...11,5% magnija). Visu

alumīnija sakausējumu vērtīgākās īpašības: tiem ir mazs blīvums ($2,5 \dots 2,8 \text{ g/cm}^3$), liela izturība (pārrēķinot uz masas vienību), apmierinoša stabilitāte pret atmosfēras koroziju, tie ir samērā lēti, kā arī to ieguves un apstrādes process ir samērā vienkāršs. Alumīnija sakausējumus izmanto raķešu tehnikā, lidmašīnu, automobiļu, kuģu un aparātu būvniecībā, trauku ražošanā, kā arī daudzās citās rūpniecības nozarēs. Alumīnija sakausējumi pēc tā, cik plaši tos lieto, ieņem otro vietu aiz tērauda un čuguna.

Alumīnijs ir viena no visplašāk izmantotajām piedevām tādos sakausējumos, kuros pamatmetāls ir varš, magnijs, titāns, niķelis, cinks vai dzelzs.

Tīra metāla veidā alumīniju izmanto ķīmiskās aparatūras, elektrisko vadu un kondensatoru izgatavošanā. Lai gan alumīnija elektrovadītspēja ir mazāka par vara elektrovadītspēju (aptuveni 60% no vara elektrovadītspējas), taču šo trūkumu kompensē alumīnija vieglums, jo līdz ar to iespējams izgatavot resnākus vadus — ja elektrovadītspēja ir vienāda, alumīnija vadi sver divreiz mazāk nekā vara vadi.

Svarīga nozīme ir alumīnija izmantošanai *alītēšanā* — tērauda vai čuguna izstrādājumu virsmas piesātināšanā ar alumīniju, lai aizsargātu pamatmetālu no oksidēšanās stipri paaugstinātā temperatūrā. Metalurģijā alumīniju izmanto kalcija, bārija, litija un dažu citu metālu iegūšanai pēc aluminotermijas metodes (sk. 192. §).

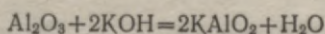
Alumīnija oksīds Al_2O_3 dabā sastopams kristāliskā stāvoklī — minerāla *korunda* veidā. Korundam piemīt ļoti liela cietība. Tā caurspīdīgie kristāli, kurus piemaisījumi nokrāsojuši sarkanā vai zilā krāsā, ir dārgakmeņi (rubīns vai safīrs). Tagad rubīnus iegūst mākslīgi, alumīnija oksīdu sakausējot elektriskajā krāsnī. Rubīnus visvairāk izmanto tehniskām vajadzībām, piemēram, precīzu iekārtu detaļu, pulksteņu akmeņu un citu izstrādājumu izgatavošanai. Mazākā apjomā tos izmanto rotaslietu izgatavošanai. Rubīna kristālus, kuros piemaisījuma veidā ir nedaudz Cr_2O_3 , izmanto par kvantu ģeneratoriem — lāzeriem, kuri izstaro monohromatiska starojuma maz izkliedētu kūli.

Korundu un tā sīkgraudaino modifikāciju — smirģeli, kura sastāvā ir daudz piemaisījumu, izmanto par abrazīviem materiāliem.

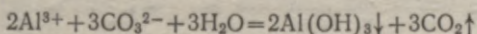
Alumīnija hidroksīds $\text{Al}(\text{OH})_3$ izdalās kā receklveida nogulsnes, ja uz alumīnija sāļu šķīdumiem iedarbojas ar sāriem, un tas viegli veido koloīdus šķīdumus.

Alumīnija hidroksīds ir tipisks amfotērs hidroksīds. Tas reaģē ar skābēm, veidojot sāļus, kuros alumīnijs ir katjona veidā, kā arī tas reaģē ar sāriem, veidojot aluminātus. Alumīnija hidroksīdam reaģējot ar sārmu ūdens šķīdumiem vai arī šķīdinot alumīniju sārmu šķīdumos, rodas, kā jau minēts iepriekš, hidroksialumīnāti, piemēram, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Turpretī, sakausējot alumīnija oksīdu ar attiecīgajiem oksīdiem vai hidroksīdiem, iegūst m e t a -

aluminātus — metaalumīnijskābes HAlO_2 atvasinājumus.
Piemērs:



Tāpat kā alumīnija sāļi, arī alumīnāti šķīdumu veidā stipri hidrolizējas. Tāpēc vāju skābju alumīnija sāļi šķīdumos pārvēršas bāziskajos sāļos vai arī pilnīgi hidrolizējas. Piemēram, ja šķīdumā kāds alumīnija sāls reaģē ar Na_2CO_3 , tad rodas nevis alumīnija karbonāts, bet gan alumīnija hidroksīds un izdalās oglekļa(IV) oksīds:



Alumīnija hlorīds AlCl_3 . Bezūdens alumīnija hlorīdu iegūst, hloram tieši reaģējot ar alumīniju. Alumīnija hlorīdu plaši izmanto par katalizatoru dažādās organiskās sintēzēs. Alumīnija hlorīds šķīst ūdenī, izdalot lielu siltuma daudzumu. Šķīdumu iztvaicējot, norisinās hidrolīze; izdalās hlorūdeņradis un iegūst alumīnija hidroksīdu. Ja iztvaicēšana norisinās pārākumā ņemtas sāļsskābes klātienē, tad var iegūt kristālus ar sastāvu $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Kā jau minēts, ķīmiskajām saitēm, kuru veidošanā piedalās alumīnija atoms, pārsvarā ir kovalents raksturs. Tas ietekmē alumīnija savienojumu īpašības. Piemēram, normālā atmosfēras spiedienā bezūdens alumīnija hlorīds jau 180°C temperatūrā sublimējas, bet augstā spiedienā jau 193°C temperatūrā kūst; pie tam izkausētā stāvoklī tas nevada elektrisko strāvu. Tāpēc AlCl_3 kausējumu nevar izmantot alumīnija elektrolītiskai iegūšanai.

Alumīnija sulfātu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ iegūst, iedarbojoties ar karstu sērskābi uz alumīnija oksīdu vai uz kaoliniu. To izmanto ūdens attīrīšanā (sk. 585. lpp.), kā arī dažu papīra šķirņu izgatavošanā.

Kālija alumīnija alaunu $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ lielos daudzumos izmanto ādu mērcēšanā, kā arī par kodni kokvilnas audumu krāsošanā. Alauna iedarbība audumu krāsošanā pamatojas uz to, ka alauna hidrolīzes procesā izveidojies alumīnija hidroksīds sīkdispersā stāvoklī nogulsņējas auduma šķiedrās un, adsorbējot krāsvielu, to stabili piesaista šķiedrai.

219. Gallijs. Indijs. Tallijs. Elementi gallijs (*gallium*), indijs (*indium*) un tallijs (*thallium*) pieder pie retiem elementiem un kaut cik ievērojamās koncentrācijās tie dabā nav sastopami. Šos elementus galvenokārt iegūst no cinka koncentrātiem, pēc tam kad no tiem kausēšanas procesā iegūts cinks.

Brīvā veidā šie elementi ir sudrabbalti, mīksti metāli, kuriem ir zema kušanas temperatūra. Gaisā tie ir diezgan stabili, uz ūdeni tie nedarbojas, bet viegli šķīst skābēs; gallijs un indijs šķīst arī sārmos. To maksimālā oksidēšanas pakāpe ir +3, taču tie var uzrādīt arī zemāku oksidēšanas pakāpi. Tā, piemēram, tallijam raksturīgi savienojumi, kuros tā oksidēšanas pakāpe +1.

Gallija (III) un indija (III) oksīdi un hidroksīdi ir amfotēri savienojumi, turpretī tallija (III) hidroksīdam $Tl(OH)_3$ piemīt tikai bāziskas īpašības.

Tallija (I) savienojumi, no vienas puses, līdzīgi sārnu metālu savienojumiem, no otras puses, — sudraba savienojumiem. Tā, piemēram, tallija (I) oksīds Tl_2O enerģiski savienojas ar ūdeni, veidojot hidroksīdu, kas atbilst formulai $TlOH$ un ir stipra ūdenī labi šķīstoša bāze.

Vairums tallija (I) sāļu labi šķīst ūdenī, bet tā halogēnūdeņražskābju sāļi, līdzīgi sudraba sāļiem, ir gandrīz nemaz nešķīstoši un tiem raksturīga gaismasjutība; izņēmums ir TlF , kurš, tāpat kā AgF , labi šķīst ūdenī.

Galliju izmanto kvarca termometru pildīšanai, kurus lieto augstu temperatūru mērīšanā. Gallijs kūst $29,8^\circ C$ temperatūrā, bet vārās tikai $2205^\circ C$ temperatūrā. Tāpēc ar šiem termometriem var mērīt līdz $1000^\circ C$ un augstākas temperatūras; šādas temperatūras nav iespējams izmērīt ar parastajiem termometriem. Galliju pievienojot alumīnijam, iegūst sakausējumus, kuri labi pakļaujas karstapstrādei. Gallija sakausējumus ar zeltu izmanto juvelierizstrādājumu un zobu protežu izgatavošanā.

Indiju lieto sudraba vietā reflektoru pārklāšanai. Ar indiju pārklātie reflektori laika gaitā neapsūbē un tāpēc to atstarošanas koeficients ir pastāvīgs. Indiju izmanto arī gultņu ieliktnu pārklāšanai, kā arī par vienu no komponentiem sakausējumos, ko izmanto kūstošo drošinātāju izgatavošanai.

Galliju un indiju lieto par piedevu germānijam, kā arī tos kopā ar arsēnu un antimonu izmanto intermetālisku savienojumu iegūšanai pusvadītāju elektronikā.

Talliju un tā savienojumus izlieto nelielos daudzumos, taču to izmantošana ir ļoti daudzveidīga. Tallija halogēnīdi labi laiž cauri infrasarkano starojumu. Tāpēc tos izmanto optiskās ierīcēs, kas darbojas spektra infrasarkanajā apgabalā. Tallija karbonātu lieto tādu stiklu izgatavošanai, kuriem ir augsta gaismas laušanas spēja. Tallijs ietilpst selēna taisngriežu elektroda vielas sastāvā, kā arī tas ir daudzu luminoforu aktivators. Tallija sulfīdu lieto fotoelementos. Tallijs ir daudzu svina sakausējumu komponents, kurus izmanto gultņu, skābesizturīgu un viegli kūstošu materiālu izgatavošanai.

Tallijs un tā savienojumi ir visai indīgi.

TREŠĀS GRUPAS BLAKUS APAKŠGRUPA. LANTANOĪDI. AKTINOĪDI

Trešās grupas blakus apakšgrupas elementi un elementu saime, kurā ietilpst četrpadsmit f elementi ar kārtas skaitli 58...71, savā starpā ir ļoti līdzīgi gan pēc ķīmiskajām īpašībām, gan fizikālķīmiskajām īpašībām. Periodiskajā sistēmā

šie elementi atrodas aiz lantāna un tāpēc tos sauc par lantanoīdiem (jeb lantanīdiem). Reizēm tos kopā ar trešās grupas blakus apakšgrupas elementiem sauc par retzemju metāliem.

Retzemju metāli dabā parasti atrodas kopā. Tie veido minerālus, kuri ir dažādu metālu radniecīgu savienojumu cietie šķīdumi. Tā, piemēram, viens no galvenajiem retzemju metālu avotiem — minerāls *monacīts* sastāv galvenokārt no cērija, lantāna, itrija un citu retzemju metālu fosfātiem. Līdz ar to gan trešās grupas blakus apakšgrupas elementu, gan arī lantanoīdu iegūšanas izejviela ir vieni un tie paši dabā sastopamie minerāli.

Aktinoīdi (jeb aktinīdi) ir četrpadsmit *f* elementu saime, kuriem kārtas skaitļi ir 90...103 un kuri periodiskajā sistēmā atrodas aiz aktīnija.

220. Skandija apakšgrupa. Trešās grupas blakus apakšgrupā ietilpst elementi *skandijs*, *itrijs*, *lantāns* un *aktīnijs*. To atomu ārējā elektronu čaulā ir divi elektroni, bet priekšpēdējā elektronu čaulā — deviņi elektroni. Šo divu elektronu čaulu uzbūvi var attēlot ar šādu formulu: $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^1ns^2$. Katrs no šiem elementiem aizsāk atbilstošu *d* elementu dekādi. Šo elementu dažas īpašības norādītas 37. tabulā.

37. tabula

Trešās grupas blakus apakšgrupas elementu dažas īpašības

	Skandijs	Itrijs	Lantāns	Aktīnijs
Atoma ārējās un priekšpēdējās elektronu čaulas uzbūve	$3s^23p^63d^14s^2$	$4s^24p^64d^15s^2$	$5s^25p^65d^16s^2$	$6s^26p^66d^17s^2$
Atoma rādiuss (nm)	0,164	0,181	0,187	0,203
Jonizācijas enerģija				
$E \rightarrow E^+$ (eV)	6,56	6,22	5,58	5,1
$E^+ \rightarrow E^{2+}$ (eV)	12,8	12,24	11,06	12,1
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$ (eV)	24,75	20,5	19,17	...
Jona E^{3+} rādiuss (nm)	0,083	0,097	0,104	0,111
Blīvums (g/cm^3)	3,02	4,48	6,16	10,1
Kušanas temperatūra ($^{\circ}C$)	1539	1523	920	1040 \pm 50
Viršanas temperatūra ($^{\circ}C$)	\approx 2700	\approx 2900	3470	\approx 3300

Skandija apakšgrupas elementiem lielākajā daļā savienojumu oksidēšanas pakāpe ir +3.

Skandijs, itrijs un lantāns Zemes garozā atrodas tikai tādos daudzumos, kuru kārtā ir $10^{-3}\%$ (pēc masas). Aktīnijs Zemes garozā ir ievērojami mazākā daudzumā (ši lieluma kārtā $10^{-9}\%$ (pēc masas)), jo tā abi dabiskie izotopi (^{227}Ac un ^{228}Ac) ir radioaktīvi.

Skandija apakšgrupas elementi brīvā veidā ir sudrabbalti metāli, kuriem ir augsta kušanas temperatūra. Metālu īpašības tiem izteiktas spilgtāk nekā

galvenās apakšgrupas elementiem. Šīs apakšgrupas elementi šķīst šādās atšķaidītās skābēs: sālsskābē, slāpekļskābē un sērskābē, bet karsējot reaģē ar lielāko daļu nemetālu.

Skandija apakšgrupas elementu oksīdi ir grūti kūstošas baltas vielas. To hidroksīdiem ir bāziskas īpašības, kas pastiprinās rindā Sc—Y—La. Tā, piemēram, skandija sāļi diezgan stipri hidrolizējas, bet lantāna sāļi praktiski nemaz nehidrolizējas — $\text{La}(\text{OH})_3$ ir stipra bāze.

Skandiju izmanto vēl samērā maz. Taču tagad jau paveras iespējas skandija izmantošanai elektronikā. Tā, piemēram, dažus ferītus (sk. 658. lpp.), kuri nelielos daudzumos satur skandija oksīdu, izmanto ātrdarbīgās skaitļošanas iekārtās. Skandiju brīvā veidā izmanto elektrovakuumtechnikā par labas kvalitātes geteru (par adsorbentu gāzu adsorbēšanai).

Itrijs (III) oksīdu arī izlieto ferītu ražošanā. Ferītus, kuri satur itriju, izmanto dzirdes aparātos, ātrdarbīgo skaitļošanas iekārtu atmiņas šūnās. Itrijs izotopu ^{90}Y izmanto medicīnā.

Lantānu galvenokārt izmanto maisījumā ar lantanoīdiem (sk. 221. §).

221. Lantanoīdi. Pie lantanoīdu saimes pieder 14 *f* elementi, kuri periodiskajā sistēmā atrodas aiz lantāna.

58 Cērijs Ce ... $4f^25s^25p^66s^2$	59 Prazeodīms Pr ... $4f^35s^25p^66s^2$	60 Neodīms Nd ... $4f^45s^25p^66s^2$	61 Prometijs Pm ... $4f^55s^25p^66s^2$	62 Samārijs Sm ... $4f^65s^25p^66s^2$
63 Eiropijs Eu ... $4f^75s^25p^66s^2$	64 Gadolīnijs Gd ... $4f^75s^25p^65d^16s^2$	65 Terbijs Tb ... $4f^95s^25p^66s^2$	66 Disprozijs Dy ... $4f^{10}5s^25p^66s^2$	67 Holmijs Ho ... $4f^{11}5s^25p^66s^2$
68 Erbijs Er ... $4f^{12}5s^25p^66s^2$	69 Tūlijs Tm ... $4f^{13}5s^25p^66s^2$	70 Iterbijs Yb ... $4f^{14}5s^25p^66s^2$	71 Lutēcijs Lu ... $4f^{14}5s^25p^65d^16s^2$	

Pieaugot šīs saimes elementu kārtas skaitlim, ar elektroniem aizpildās no ārpuses trešā elektronu čaula (*4f* apakšlīmenis), turpretī ārējā elektronu čaula, bet vairumam elementu arī priekšpēdējā elektronu čaula paliek bez izmaiņām. Tāpēc visi lantanoīdi ļoti tuvi ciņš citam pēc ķīmiskajām īpašībām.

Elektroni aizpilda *4f*, nevis *5d* apakšlīmeni tāpēc, ka šajā gadījumā elektroniem ir mazāka enerģija. Tomēr starpība starp *4f* un *5d* stāvokļiem enerģijas ziņā ir ļoti maza. Tāpēc viens no *4f* elektroniem (bet atsevišķos gadījumos, piemēram, cērijam — divi *4f* elektroni) ir viegli ierosināms un tas pāriet uz *5d* apakšlīmeni un tādējādi kļūst par valences elektronu. Tāpēc lantanoīdiem vairumā savienojumu oksidēšanas pakāpe ir +3, nevis +2. Ar to arī izskaidrojama lantanoīdu īpašību un skandija apakšgrupas elementu īpašību lielā līdzība.

34. paragrāfā minēts, ka viena perioda robežās, kārtas skaitļiem palielinoties, elementu atomu izmēri samazinās. Līdzīga likumsakarība novērojama ne tikai galveno apakšgrupu elementu atomiem, bet arī blakus apakšgrupu elementu atomiem (ar dažiem izņēmumiem). Tāda pati atomu rādus samazināšanās attiecas arī uz lantanoīdiem (*lantanoīdu kontrakcija*).

Sai parādībai ir svarīga nozīme. Lantanoīdu kontrakcijas rezultātā tiem sestā perioda elementiem, kas atrodas tieši aiz lantanoīdiem (Hf, Ta, W utt.), atomu un jonu izmēri ir ļoti tuvi attiecīgo piektā perioda elementu (Zr, Nb, Mo utt.) atomu un jonu izmēriem. Turpretī ceturtā un piektā perioda elementiem šie raksturlielumi ievērojami atšķiras (sk. 38. tab.).

Sakarā ar to, ka piektā un sestā perioda blakus apakšgrupu analogo elementu atomiem un joniem ir ne vien līdzīga elektronstruktūra, bet arī praktiski vienādi izmēri, arī to ķīmiskajās īpašībās novērojama daudz lielāka līdzība nekā ceturtā un piektā perioda elementiem. Tā, piemēram, cirkonijs pēc īpašībām vairāk līdzīgs hafnijam nekā titānam, niobijs vairāk līdzīgs tantālam nekā vanādijam u. tml.

38. tabula

Blakus apakšgrupu dažu elementu atomu rādus (nm)

Periods	Grupa							
	IV	V	VI	VII	VIII			I
IV	Ti 0,146	V 0,134	Cr 0,127	Mn 0,130	Fe 0,126	Co 0,125	Ni 0,124	Cu 0,128
V	Zr 0,160	Nb 0,145	Mo 0,139	Tc 0,136	Ru 0,134	Rh 0,134	Pd 0,137	Ag 0,144
VI	Hf 0,159	Ta 0,146	W 0,140	Re 0,137	Os 0,135	Ir 0,135	Pt 0,138	Au 0,144

Lantanoīdi brīvā veidā ir tipiski metāli, kas līdzīgi lantānam vai itrijam. To oksīdi nešķīst ūdenī, bet viegli pievieno ūdeni, veidojot hidroksīdus. Lantanoīdu hidroksīdi tikai nedaudz šķīst ūdenī un tiem ir bāzisks raksturs. Lantanoīdu sāļi pēc šķīdības līdzīgi attiecīgajiem lantāna un itrija sāļiem.

Prometijam nav stabilu izotopu un tas dabā nav atrasts.

Ķīmisko īpašību ļoti lielās līdzības dēļ lantanoīdu savienojumu izdalīšana brīvā veidā no dabā sastopamiem maisījumiem ir ļoti sarežģīta. Tikai pēdējos 20...30 gados izstrādātas efektīvas metodes lantanoīdu atdalīšanai. Tagad visi lantanoīdi iegūti tīru metālu veidā.

Daudzus lantanoīdus un to savienojumus izlieto dažādās zinātnes un tehnikas nozarēs. Tos izmanto tērauda, čuguna un krāsaino metālu sakausējumu ražošanā. Šim nolūkam galvenokārt izmanto *jaukto metālu* — lantanoīdu sakausējumu, kurā pārsvarā ir cērijs un lantāns. Retzemju metālu neliela piedeva paaugstina nerūsošo

tēraudu, ātrgriezējtēraudu, karstumizturīgo tēraudu un čugunu kvalitāti. Ievadot niromā 0,35% jauktā metāla, niroma izstrādājumu darbmūžs 1000°C temperatūrā palielinās 10 reizi. Lantanoīdu piedeva alumīnija un magnija sakausējumiem palielina to izturību augstās temperatūrās.

Viens no lielākajiem retzemju metālu patērētājiem ir stikla rūpniecība. Stikls, kura sastāvā ir cērijs, neapsūbē radioaktīvā starojuma iedarbībā un to izmanto atomtehnikā. Lantāna un neodīma oksīdi ietilpst daudzu optisko stiklu sastāvā. Nelielas lantanoīdu oksīdu piedevas izmanto stiklu atkrāsošanai un krāsas piešķiršanai stiklam. Tā, piemēram, Nd_2O_3 piešķir stiklam spilgti sarkanu krāsu, bet Pr_2O_3 — zaļu krāsu. Lantanoīdu oksīdus izmanto arī, lai piešķirtu krāsu porcelānam, glazūrām un emaljām.

Tūlija radioaktīvo izotopu ^{170}Tm izmanto portatīvu rentgenstarojuma ģeneratoru izgatavošanai medicīnas vajadzībām.

222. Aktinoīdi. Pie aktinoīdu saimes pieder 14 f elementi, kas periodiskajā sistēmā atrodas aiz aktīnija.

90 Torijs Th ... $5f^06s^26p^66d^27s^2$	91 Protaktīnijs Pa ... $5f^26s^26p^66d^17s^2$	92 Urāns U ... $5f^36s^26p^66d^17s^2$	93 Neptūnijs Np ... $5f^46s^26p^66d^17s^2$
94 Plutonijs Pu ... $5f^66s^26p^67s^2$	95 Amerīcijs Am ... $5f^76s^26p^67s^2$	96 Kirijs Cm ... $5f^76s^26p^66d^17s^2$	97 Berklijs Bk ... $5f^86s^26p^66d^17s^2$
98 Kalifornijs Cf ... $5f^{10}6s^26p^67s^2$	99 Einšteinijs Es ... $5f^{11}6s^26p^67s^2$	100 Fermijs Fm ... $5f^{12}6s^26p^67s^2$	101 Mendeļejevijs Md ... $5f^{13}6s^26p^67s^2$
102 (Nobēlijs) (No) ... $5f^{14}6s^26p^67s^2$		103 (Lourensijs) (Lr) ... $5f^{14}6s^26p^66d^17s^2$	

Tāpat kā lantanoīdiem, arī aktinoīdu saimes elementiem ar elektroniem aizpildās no ārpuses trešā elektronu čaula (5f apakšlīmenis), turpretī ārējā elektronu čaula un visos gadījumos priekšpēdējā elektronu čaula ir nemainīga. Ar to izskaidrojama aktinoīdu ķīmisko īpašību lielā līdzība. Tomēr atšķirības to elektronu enerģētiskā stāvokļa ziņā, kuri aktinoīdu atomos aizpilda 5f un 6d apakšlīmeņus, ir vēl mazākas nekā atbilstošā enerģijas starpība lantanoīdu atomos. Tāpēc aktinoīdu saimes pirmajiem locekļiem 5f elektroni viegli pāriet uz 6d apakšlīmeni un var piedalīties ķīmisko saišu veidošanā. Tā rezultātā elementiem no torija līdz urānam raksturīgākā oksidēšanas pakāpe pieaug no +4 līdz +6. Turpmākajiem elementiem aktinoīdu rindā 5f stāvoklis enerģētisk-

kajā ziņā stabilizējas, bet elektronu ierosināšanai 6d apakšlīmenī nepieciešams lielāks enerģijas patēriņš. Tāpēc elementiem no urāna līdz kirijam raksturīgākā oksidēšanas pakāpe pazeminās no +6 līdz +3 (tomēr neptūnijam un plutonijam iegūti savienojumi, kuros šo elementu oksidēšanas pakāpe ir +6 un +7). Berklījam un aiz tā esošajiem elementiem visos savienojumos oksidēšanas pakāpe ir +3.

Visi aktinoīdi ir radioaktīvi. Torijs, protaktīnijs un urāns sastopami dabā, jo tiem ir izotopi, kuriem liels pussabrukšanas periods. Ļoti niecīgos daudzumos dabā sastopams neptūnijs un plutonijs. Pārējie aktinoīdi iegūti mākslīgi pēdējo 30 gadu laikā (sk. 37. §).

Lai gan aktinoīdu atomi ir nestabili, tomēr pirmos septiņus šīs saimes elementus brīvā veidā iegūst ievērojamos daudzumos, kā arī tos iegūst dažādu savienojumu — oksīdu, halogenīdu un citu savienojumu veidā.

Aktinoīdu hidroksīdiem $E(OH)_3$ ir bāzisks raksturs. Tiem atbilstošie sāļi pēc šķīdības līdzīgi attiecīgajiem lantanoīdu sāļiem.

Torija saturs Zemes garozā ir aptuveni $10^{-3}\%$ (pēc masas). Tā minerāli vienmēr sastopami kopā ar retzemju elementiem, urānu un dažiem citiem metāliem. Svarīgākais rūpniecībā izmantojamais torija avots ir minerāls monacīts.

Toriji brīvā veidā ir sudrabbalts grūti kūstošs plastisks metāls. Torija oksidēšanas pakāpe savienojumos parasti vienāda ar +4. Svarīgākais torija oksīds ir ThO_2 .

Toriju izmanto kodoltehnikā. Neitronu iedarbībā dabā sastopamais torijs, kas gandrīz pilnīgi sastāv tikai no izotopa ^{232}Th , pārvēršas par urāna izotopu ^{233}U , ko izlieto par kodoldegvielu (sk. 109. lpp.). Bez tam toriju izmanto par legējošu komponentu vairākos sakausējumos. Piemēram, sakausējumi, kuros pamatmetāls ir magnijs un kuri satur toriju, cinku, cirkoniju un mangānu, izceļas ar mazu blīvumu, lielu izturību un ķīmisko stabilitāti augstās temperatūrās.

Urāns atklāts 1789. gadā, bet tīrā veidā (tēraudpelēks metāls) tas izdalīts tikai 1841. gadā. Uzskata, ka urāna saturs Zemes garozā ir $3 \cdot 10^{-4}\%$ (pēc masas). Tas atbilst kopējam daudzumam $1,3 \cdot 10^{14}$ t metāla. Dabā sastopamie urāna savienojumi ir ļoti daudzveidīgi. Svarīgākais minerāls ir *uraninīts* (urāna(IV) oksīds UO_2), *nasturāns* (mainīga sastāva fāze $UO_{2,0 \dots 2,6}$) un *karnotīts* (kālija uranilvanadāts $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot nH_2O$). Urāna rūdās parasti ir ne vairāk par 0,5% derīgā minerāla.

Dabā sastopamais urāns sastāv no trim radioaktīvajiem izotopiem — ^{238}U (aptuveni 99,3%), ^{235}U (aptuveni 0,7%) un ^{234}U (aptuveni 0,005%). To pussabrukšanas periodi attiecīgi vienādi ar $4,5 \cdot 10^9$ gadiem, $7 \cdot 10^8$ gadiem un $2,5 \cdot 10^5$ gadiem.

Urāna svarīgākā īpašība ir tāda, ka dažu tā izotopu atomu kodoli spēj dalīties, ja tajos iespiežas neitroni; šajā procesā izdalās milzīgs enerģijas daudzums. So urāna īpašību izmanto

kodolreaktoros, lai iegūtu enerģiju, kā arī šī urāna īpašība ir atombumbas darbības pamatā (sk. 37. §). Kodolenerģijas iegūšanai tieši izmanto izotopus ^{235}U un ^{233}U . No tiem izotopu ^{235}U izlieto dabā sastopamā urāna veidā, kurš bagātināts ar šo izotopu. Svarīgākā bagātināšanas (vai izotopa izdalīšanas) metode pamatojas uz to, ka urāna izotopu gāzveida savienojumu difūzija caur porainām šķērssienu norisinās ar dažādu ātrumu. Izmantojamais urāna gāzveida savienojums ir *urāna heksafluorīds* UF_6 (subl. temp. $56,6^\circ\text{C}$). No izotopa ^{238}U iegūst plutonija izotopu ^{239}Pu , kuru arī var izmantot kodolreaktoros un atombumbā.

Urāns veido diezgan daudz savienojumu. Visraksturīgākie no tiem ir urāna (VI) savienojumi.

Urāna(VI) oksīds jeb *urāna trioksīds* UO_3 (oranža pulverveida viela) ir amfotērs oksīds. Ja to šķīdina skābēs, rodas sāļi (piemēram, UO_2Cl_2), kuros katjons ir UO_2^{2+} jons, ko sauc par *uraniljonu*.

Uranilsāļi parasti ir dzeltenzaļā krāsā un tie labi šķīst ūdenī. Iedarbojoties ar sārmiem uz uranilsāļu šķīdumiem, iegūst *urānskābes* H_2UO_4 sāļus — *uranātus* vai *diurānskābes* $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ sāļus — *diuranātus*, piemēram, nātrija uranātu Na_2UO_4 un nātrija diuranātu $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Nātrija diuranātu izlieto urānstikla iegūšanai, kurš fluorescē, izstarojot dzeltenzaļu gaismu.

**CETURTĀS, PIEKTĀS, SESTĀS
UN SEPTĪTĀS GRUPAS BLAKUS APAKŠGRUPAS**

Jau esam iepazinušies ar periodiskās sistēmas pirmo triju grupu blakus apakšgrupu elementu īpašībām. Pirms iepazīšanās ar pārējo apakšgrupu elementiem sniegsim to elementu vispārīgu raksturojumu, kuri ietilpst blakus apakšgrupās un kurus sauc par **pārejas elementiem**.

223. Pārejas elementu vispārīgs raksturojums. Pārejas elementu īpašības vispirmām kārtām nosaka to atomu elektronstruktūra — šo atomu ārējā elektronu čaulā ir divi *s* elektroni (dažos gadījumos — viens *s* elektrons*). Šiem elementiem raksturīgās ne visai augstās atomu jonizācijas potenciālu vērtības norāda, ka šajos atomos ir samērā vāja ārējo elektronu saistība ar kodolu. Tā, piemēram, vanādijs, hroms, mangāns, dzelzī, kobaltam jonizācijas enerģija attiecīgi ir 6,74, 6,76, 7,43, 7,90 un 7,86 eV. Tāpēc pārejas elementiem savienojumos ir pozitīvas oksidēšanas pakāpes un tiem ir tipisko metālu īpašības; tādējādi izpaužas šo elementu līdzība ar galveno apakšgrupu metāliem.

Tomēr galveno apakšgrupu un blakus apakšgrupu metāliem ir arī būtiskas atšķirības. Tās arī ir saistītas ar pārejas elementu elektronstruktūras īpatnībām un tieši ar to, ka šo elementu atomiem otrajā elektronu čaulā no āruses (priekšpēdējā elektronu čaulā) ir ar elektroniem daļēji aizpildīts *d* apakšlīmenis. Ķīmiskās saites veidošanai pārejas elementu atomi var izmantot ne tikai ārējo elektronu čaulu (tāpat kā galveno apakšgrupu elementi), bet arī *d* elektronus un priekšpēdējās elektronu čaulas brīvās *d* orbitāles. Tāpēc pārejas elementiem ievērojami vairāk raksturīga mainīga vērtība nekā galveno apakšgrupu metāliem. Spēja veidot ķīmiskās saites, piedaloties *d* elektroniem un brīvajām *d* orbitālēm, ir pamatā arī tam, ka pārejas elementi veido stabilus kompleksos savienojumus. Šī spēja nosaka arī daudzu pārejas elementu savienojumu raksturīgo krāsu (sk. 565. lpp.), turpretī galveno apakšgrupu metālu savienojumu lielākā daļa ir bezkrāsaini savienojumi.

Gandrīz visi periodiskās sistēmas IV...VII grupas galveno apakšgrupu elementi ir nemetāli, bet blakus apakšgrupu elementi ir metāli. Tāpēc periodiskās sistēmas labajā pusē atšķirības galveno apakšgrupu un blakus apakšgrupu elementu īpašībās izpaužas sevišķi krasi. Tomēr tajos gadījumos, kad galvenās apakšgrupas un blakus apakšgrupas elementiem savienojumos ir augstākās

* Izņēmums ir pallādijs — tā atomam neierosinātā stāvoklī nav 6s elektronu.

oksidēšanas pakāpes, to analogiem savienojumiem ir būtiska līdzība. Tā, piemēram, hroms, kas atrodas sestās grupas blakus apakšgrupā, veido skābo oksīdu CrO_3 , kas īpašību ziņā tuvs sēra(VI) oksīdam SO_3 . Šīs abas vielas parastajos apstākļos ir cietā stāvoklī un, reaģējot ar ūdeni, veido skābes, kuru sastāvs ir H_2EO_4 . Tieši tāpat mangāna un hlora oksīdiem Mn_2O_7 un Cl_2O_7 , kuros mangānam un hloram ir augstākās oksidēšanas pakāpes, ir savstarpēji līdzīgas īpašības un tie veido stipras skābes, kuru vispārīgā formula ir HEO_4 .

Šāda īpašību līdzība izskaidrojama ar to, ka galveno apakšgrupu un blakus apakšgrupu elementu atomiem, ja tiem savienojumos ir augstākā oksidēšanas pakāpe, ir līdzīga elektronstruktūra $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Ja hroma oksidēšanas pakāpe ir +6 (piemēram, oksīdā CrO_3), hroma atoma seši elektroni (pieci $3d$ elektroni un viens $4s$ elektrons) ar otra elementa atomu valences elektroniem (savienojumā CrO_3 ar skābekļa atomu valences elektroniem) veido kopīgus elektronu pārus — ķīmiskās saites. Pārējiem elektroniem, kas tieši nepiedalās saišu veidošanā, ir šāda konfigurācija: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, kas atbilst cēlgāzes elektronstruktūrai. Analogi arī sēra atomam, ja sēra oksidēšanas pakāpe +6 (piemēram, sēra(VI) oksīdā SO_3), seši elektroni piedalās kovalento saišu veidošanā, bet pārējo elektronu konfigurācija ($1s^2 2s^2 2p^6$) arī atbilst cēlgāzes elektronstruktūrai.

Kā zināms, viena perioda robežās galveno apakšgrupu elementiem, t. i., s elementiem un p elementiem, palielinoties kārtas skaitlim, elektronu skaits atoma ārējā elektronu čaulā palielinās. Tādējādi diezgan strauji norisinās pāreja no tipiskiem metāliem uz tipiskiem nemetāliem. Pārejas elementiem, kārtas skaitlim palielinoties, ārējās elektronu čaulas struktūra būtiski nemainās. Tāpēc šiem elementiem ķīmiskās īpašības periodā gan mainās likumsakarīgi, taču mazāk krasi nekā galveno apakšgrupu elementiem.

Pārejas elementu vienas dekādes robežās (piemēram, no skandija līdz cinkam) elementiem maksimālā stabila oksidēšanas pakāpe vispirms palielinās (palielinoties d elektronu skaitam, kuri var piedalīties ķīmisko saišu veidošanā), bet pēc tam samazinās (pastiprinoties d elektronu mijiedarbībai ar kodolu, jo kodola lādiņš pakāpeniski pieaug). Tā, piemēram, skandijam, titānam, vanādijam, hromam un mangānam maksimālā oksidēšanas pakāpe sakrīt ar grupas numuru, turpretī dzelzij tā vienāda ar +6, kobaltam, niķelim un varam — ar +3, bet cinkam — ar +2. Atbilstoši tam mainās arī to savienojumu stabilitāte, kuri atbilst noteiktai elementa oksidēšanas pakāpei. Tā, piemēram, oksīdi TiO un VO , kuros titāna un vanādija oksidēšanas pakāpe ir +2, ir spēcīgi reducētāji, bet analogie vara un cinka oksīdi (CuO un ZnO) reducējošas īpašības neuzrāda.

Galvenajās apakšgrupās to savienojumu stabilitāte, kuros elementam ir augstākā oksidēšanas pakāpe, palielinoties kārtas skaitlim, vienmēr samazinās. Piemēram, savienojumi, kuros oglekļa vai

silīcija oksidēšanas pakāpe +4, ir pilnīgi stabili, turpretī analogie svina savienojumi (piemēram, PbO_2) ir mazstabili un viegli reducējas. Blakus apakšgrupās novērojama pretēja likumsakarība — elementa kārtas skaitlīm palielinoties, pieaug to savienojumu stabilitāte, kuros elementam ir augstākās oksidēšanas pakāpes. Piemēram, hroma(VI) savienojumi ir spēcīgi oksidētāji, bet molibdēna(VI) un volframa(VI) savienojumiem oksidējošas īpašības nav raksturīgas.

Katras apakšgrupas robežās novērojama stipri liela līdzība starp piektā un sestā perioda elementu īpašībām. Kā norādīts 221. paragrāfā, tas saistīts ar lantanoīdu kontrakciju.

TITĀNA APAKŠGRUPA

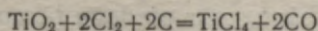
Titāna apakšgrupā ietilpst ceturtais grupas blakus apakšgrupas elementi — *titāns*, *cirkonijs*, *hafnijs* un mākslīgi iegūtais (sk. 108. lpp.) *kurčatovijs*. Šiem elementiem metālu īpašības izteiktas spēcīgāk nekā IV grupas galvenās apakšgrupas elementiem — alvai un svinam. Titāna apakšgrupas elementu atomiem ārējā elektronu čaulā ir divi elektroni, bet priekšpēdējā elektronu čaulā — 10 elektroni, no kuriem divi elektroni atrodas *d* apakšlīmenī. Tādējādi titāna apakšgrupas metāliem vairāk raksturīga oksidēšanas pakāpe +4.

Brīvā stāvoklī titāns un tā analogi ir tipiski metāli, kas pēc izskata līdzīgi tēraudam. Tie visi ir grūti kūstoši metāli, kas stabili pret ūdens un gaisa iedarbību.

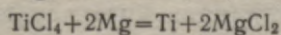
224. Titāns. Titāns (*titanium*) ir dabā ļoti izplatīts. Tā saturs Zemes garozā ir 0,6% (pēc masas), t. i., titāna Zemes garozā ir vairāk nekā tādu tehnikā plaši izmantotu metālu kā varš, svins un cinks.

Minerāli, kas satur titānu, dabā ir ļoti izkliedēti. Svarīgākie no šiem minerāliem ir *titanomagnetīti* $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, *ilmenīts* $FeTiO_3$, *sfēns* $CaTiSiO_5$ un *rutils* TiO_2 . Padomju Savienībā titāna rūdu atradnes ir Urālos.

Rūpniecībā iegūstot titānu, titāna rūdu vai koncentrātu pārvērš titāna(IV) oksīdā TiO_2 , kuru pēc tam hlorē. Tomēr pat 800...1000 °C temperatūrā hlorēšanas process norisinās lēni. Ar praktiski pietiekamu ātrumu hlorēšana norisinās oglekļa klātienē, kurš saista skābekli, galvenokārt veidojot CO:



Iegūto titāna(IV) hlorīdu reducē ar magniju:



bet izveidojušos maisījumu karsē vakuumā. Šajā procesā magnijs un tā hlorīds iztvaiko un nogulsņējas kondensatorā. Atlikumu — poraino titānu — pārkausē, iegūstot kompakto kaļamu metālu.

Skābekļa, slāpekļa un oglekļa piemaisījumi krasi pasliktina titāna mehāniskās īpašības. Ja šo piemaisījumu saturs ir liels, titāns pārvēršas trauslā materiālā, kas nav noderīgs praktiskai izmantošanai. Augstās temperatūrās titāns reaģē ar minētajiem nemetāliem, tāpēc tā reducēšanas procesu realizē hermētiski noslēgtā aparatūrā argona atmosfērā, bet attīrīšanas un pārkausēšanas procesu — dziļā vakuumā.

Lai iegūtu nelielus daudzumus ļoti tīra titāna, izmanto jodīdu metodi (sk. 193. §).

Titāns kūst 1665 °C temperatūrā; tā blīvums 4,505 g/cm³. Titāns ir diezgan aktīvs metāls. Sistēmas Ti/Ti²⁺ elektroda standartpotenciāls vienāds ar -1,63 V. Uz metāla virsmas veidojoties blīvai aizsargkārtīņai, titāns iegūst ļoti augstu korozijizturību, kas pārsniedz nerūsošā tērauda korozijizturību. Titāns ne gaisā, ne jūras ūdenī neoksidējas, kā arī tas nemainās dažādās agresīvās ķīmiskās vidēs, piemēram, atšķaidītā un koncentrētā slāpekļskābē un pat karaļūdenī.

Sevišķi lielās korozijizturības dēļ titāns ir ļoti noderīgs materiāls ķīmiskās aparatūras izgatavošanai. Taču titāna svarīgākā īpašība, kuras dēļ to arvien vairāk izmanto modernajā tehnikā, ir paša titāna, kā arī tā sakausējumu ar alumīniju un citiem metāliem ļoti lielā stabilitāte augstās temperatūrās. Bez tam titāna sakausējumiem piemīt arī karstumizturība — spēja saglabāt labas mehāniskās īpašības paaugstinātās temperatūrās. Šo īpašību dēļ titāna sakausējumi ir ļoti vērtīgi materiāli lidmašīnu un raķešu būvē.

Titāns ir tikai mazliet smagāks par alumīniju, taču trīs reizes izturīgāks par to. Tas rada iespējas titāna izmantošanai dažādās mašīnbūves nozarēs. Jāatzīmē, ka, izmantojot iekšdedzes dzinējos detaļas, kas izgatavotas no titāna un tā sakausējumiem, šo dzinēju masu var samazināt aptuveni par 30%.

Plašās iespējas, kādas ir titāna izmantošanai tehnikā, radīja tā ražošanas strauju attīstību. 1948. gadā ieguva pirmo rūpnieciski ražotā titāna produkciju 2,5 t apjomā. 1954. gadā šī metāla ražošanas apjoms visā pasaulē bija 7000 t, bet 1957. gadā tas sasniedza 30 000 t. Tik strauji ražošanas pieauguma tempi nav novēroti neviena cita metāla ražošanā.

Augstā temperatūrā titāns savienojas ar halogēniem, skābekli, sēru, slāpekli un citiem elementiem. Uz to pamatojas titāna un dzelzs sakausējumu (*ferotitāna*) izmantošana par piedevu tērauda ražošanā. Titāns savienojas ar izkausētajā tēraudā esošo slāpekli un skābekli un tādējādi novērš slāpekļa un skābekļa izdalīšanos, tēraudam sacietējot. Tā iegūst viendabīgu lējumu, kurā nav tukšumu.

Titānam savienojoties ar oglekli, rodas titāna karbīds. No titāna un volframa karbīdiem, par piedevu izmantojot kobaltu, iegūst sakausējumus, kas pēc cietības tuvojas dimantam.

Titāna(IV) oksīds TiO_2 ir balta grūti kūstoša viela, kas nešķīst ūdenī un atšķaidītās skābēs. Tas ir amfotērs oksīds, taču gan skābās, gan bāziskās īpašības tam ir vāji izteiktas.

TiO_2 izlieto grūti kūstošu stiklu, glazūru, emalju, karstumizturīgu laboratorijas trauku, kā arī baltās eļļas krāsas izgatavošanai (*titāna baltais*), kurai ir ļoti laba segtspēja.

Sakausējot TiO_2 ar $BaCO_3$, iegūst *bārija titanātu* $BaTiO_3$. Šim sālim piemīt augsta dielektriskā caurlaidība, kā arī spēja deformēties elektriskā lauka iedarbībā. Bārija titanāta kristālus izmanto elektriskajos kondensatoros, kuriem ir liela kapacitāte un mazi izmēri, ultraskaņas aparatūrā, skaņas noņēmējos (adapteros) un hidroakustiskās ierīcēs.

225. Cirkonijs. Hafnijs. Cirkonijs (*zirkonium*) ir diezgan izplatīts elements — tā saturs Zemes garozā ir 0,025% (pēc masas). Tomēr cirkonijs ir ļoti izkliedēts metāls un kaut cik ievērojamas cirkonija nogulas ir reti sastopamas.

Cirkonijs brīvā veidā ir spožs metāls, kura blīvums $6,45 \text{ g/cm}^3$. Tas kūst 1852°C temperatūrā. Ja cirkonijs nesatur piemaisījumus, tas ir ļoti plastisks un viegli pakļaujas gan aukstai, gan karstai apstrādei. Cirkonijam, tāpat kā titānam, mehāniskās īpašības stipri pasliktinās, ja tajā atrodas nemetālu, it īpaši skābekļa piemaisījumi.

Viena no svarīgākajām metāliskā cirkonija īpašībām ir augstā korozijizturība dažādās vidēs. Tā, piemēram, cirkonijs nešķīst ne sāļsskābē, ne slāpekļskābē, ne sārmos.

Cirkonijs gandrīz nemaz neabsorbē lēnos (termiskos) neitronus. Šīs īpašības, kā arī augstās korozijizturības un karstumizturības dēļ cirkonijs ir sakausējumi, kuros cirkonijs ir pamatmetāls, ir viens no galvenajiem konstrukciju materiāliem enerģētikā izmantojamo atomreaktoru izgatavošanai. Pie svarīgākajiem cirkonija sakausējumiem pieder *cirkalojs* — sakausējums, kurā ir daudz alvas, dzelzs, hroma un niķeļa.

Tērauda ražošanā cirkonija piedeva izmanto, lai no tērauda izvadītu skābekli, slāpekli un sēru. Cirkoniju izmanto arī par legējošu komponentu dažos bruņu tēraudos, nerūsošos tēraudos un karstumizturīgos tēraudos.

Cirkonija piedeva varam ievērojami paaugstina tā izturību, gandrīz nemaz nepazeminot tā elektrovadītspēju. Magniju sakausējot ar 4...5% cinka un 0,6...0,7% cirkonija, iegūst sakausējumu, kura izturība divreiz lielāka par magnija izturību un tā nesamazinās arī 200°C temperatūrā. Arī alumīnija sakausējumu kvalitāte ievērojami paaugstinās, ja tiem pievieno cirkoniju.

Cirkonija(IV) oksīdam ZrO_2 ir augsta kušanas temperatūra ($\sim 2700^\circ\text{C}$), sevišķi mazs termiskās izplešanās koeficients un liela ķīmiskā izturība. To izmanto dažādu ugunsizturīgu izstrādājumu, piemēram, tīģeļu izgatavošanai. Stikla rūpniecībā ZrO_2 lieto grūti kūstošu stiklu ražošanā, keramikas rūpniecībā — emalju un glazūru iegūšanai.

Cirkonijs(IV) karbīdu ZrC tā lielās cietības dēļ izmanto par slīpēšanas materiālu, kā arī dimanta aizstāšanai stikla griešanā. *Hafnija* (*hafnium*) nav savu patstāvīgu minerālu. Dabā tas parasti atrodas kopā ar cirkoniju. Pēc ķīmiskajām īpašībām tas visai līdzīgs cirkonijam, taču atšķiras no tā ar spēju intensīvi absorbēt neitronus. Tāpēc hafniju izmanto atomreaktoru regulēšanas ierīcēs un aizsargierīcēs. Šim nolūkam izmanto gan hafniju brīvā veidā, gan arī dažus tā savienojumus, piemēram, hafnija (IV) oksīdu HfO_2 . Hafnija (IV) oksīdu lieto arī optisko stiklu izgatavošanai, kuriem ir augsts gaismas laušanas koeficients.

VANĀDIJA APAKŠGRUPA

Pie vanādija apakšgrupas pieder piektās grupas blakus apakšgrupas elementi — *vanādijs*, *niobijs* un *tantāls*. Šo elementu atomu ārējā elektronu čaulā ir divi elektroni vai viens elektrons. Šie elementi atšķiras no galvenās apakšgrupas elementiem (slāpekļa, fosfora u. c.) ar to, ka tiem pārsvarā ir metālu īpašības un ka tie neveido savienojumus ar ūdeņradi. Taču abu apakšgrupu elementu savienojumiem, kuros šiem elementiem ir augstākā oksidēšanas pakāpe, ir samērā liela līdzība.

Vanādijam un tā analogiem vairāk raksturīgi savienojumi, kuros šo elementu oksidēšanas pakāpe ir +5. To augstākie oksīdi uzrāda skābo oksīdu īpašības un veido attiecīgās skābes — vanādijskābi, niobijskābi un tantālskābi, kurām atbilst dažādi sāļi. Zemākajiem oksīdiem piemīt bāziskas īpašības.

Vanādijs, niobijs un tantāls brīvā veidā ir diezgan stabili pret ķīmisku iedarbību, un tiem ir augstas kušanas temperatūras. Šie metāli kopā ar hromu, molibdēnu, volframu un rēniju (sk. 228... 232. §), kā arī ar rutēniju, rodiju, osmiju un irīdiju (sk. 41. tab. 664. lpp.) pieder pie grūti kūstošiem metāliem. Par grūti kūstošiem metāliem uzskata tādus metālus, kuru kušanas temperatūra ir augstāka par hroma kušanas temperatūru (1890°C).

Grūti kūstoši metāli gan tīrā veidā, gan sakausējumos pēdējā laikā ieguvuši sevišķi svarīgu nozīmi daudzās jaunās tehnikas nozarēs.

226. Vanādijs. Vanādija (*vanadium*) savienojumi plaši izplatīti dabā, taču tie ir ļoti izkliedēti un neveido kaut cik ievērojamas nogulas. Kopējais vanādija saturs Zemes garozā ir $0,0015\%$ (pēc masas).

Padomju Savienībā galvenais vanādija ieguves avots ir dzelzsrūdas un polimetāliskās rūdas, kurās ir neredzams daudz vanādija. Parasti no rūdām iegūst vai nu vanādija sakausējumu ar dzelzi, tā saukto *ferovanādiju*, vai vanādija (V) oksīdu V_2O_5 . Tīru vanādiju iegūst no tā savienojumiem — kalcijtermiski reducējot V_2O_5 , magnijtermiski reducējot VCl_3 , kā arī VI_2 termiskās disociācijas procesā.

Tīrs vanādijs ir sudrabbalts kaļams metāls, kura blīvums $5,96 \text{ g/cm}^3$ un kušanas temperatūra aptuveni 1900°C . Tāpat kā titānam, arī vanādijs mehāniskās īpašības krasi pasliktinās, ja tajā piemaisījumu veidā ir skābeklis, slāpekļs vai ūdeņradis.

Vanādijs raksturīga augsta ķīmiskā stabilitāte ūdenī, jūras ūdenī un sārnu šķīdumos. Vanādijs šķīst fluorūdeņražskābē, koncentrētā slāpekļskābē, koncentrētā sērskābē un karaļūdenī.

Vanādijs galvenokārt lieto par piedevu tēraudu ražošanā. Ja tēraudā ir $0,1 \dots 0,3\%$ vanādija, tam raksturīga liela izturība, elastība, grūdiennejutība un trieciennejutība; tam sevišķi liela nozīme, piemēram, automobiļu asu izgatavošanā, kuras visu laiku pakļautas satricinājumiem. Vanādijs vienmēr ietilpst tērauda sastāvā dažādās kombinācijās ar citiem legējošiem elementiem — ar hromu, niķeli, volframu un molibdēnu. Visplašāk vanādijs lieto instrumentu un konstrukciju tēraudu (sk. 652. lpp.) ražošanā. To lieto arī čuguna legēšanai.

Vanādijs veido četrus oksīdus — VO , V_2O_3 , VO_2 un V_2O_5 . Augstākajam oksīdam — vanādija(V) oksīdam V_2O_5 piemīt spilgti izteiktas skābās īpašības, vanādija(IV) oksīds VO_2 ir amfotērs savienojums; abi zemākie oksīdi — VO un V_2O_3 uzrāda tikai bāziskās īpašības. Vislielākā nozīme ir oksīdam V_2O_5 un tā atvasinājumiem.

Vanādija(V) oksīds V_2O_5 ir oranža viela, kas viegli šķīst sērmos, veidojot *metavanādijskābes* HVO_3 sāļus, tā sauktos *vanādātus*.

Vanādija(V) oksīdu un vanadātus izmanto ķīmiskajā rūpniecībā par katalizatoriem sērskābes iegūšanā pēc kontaktmetodes, kā arī dažās organiskajās sintēzēs. Vanādija savienojumus lieto arī stikla rūpniecībā, medicīnā un fotogrāfijā.

227. Niobijs. Tantāls. Zemes garozā ir $0,002\%$ (pēc masas) niobija (*niobium*) un $0,0002\%$ (pēc masas) tantāla (*tantalum*). Abi šie elementi daudzējāda ziņā līdzīgi vanādijs. Brīvā veidā tie ir grūti kūstoši metāli, kas ir cieti, bet ne trausli, labi pakļautas mehāniskai apstrādei. Niobija blīvums ir $8,57 \text{ g/cm}^3$, tantāla blīvums $16,6 \text{ g/cm}^3$, to kušanas temperatūras ir attiecīgi 2500°C un 3000°C .

Abi šie metāli, it īpaši tantāls, ir stabili daudzās agresīvās vidēs. Uz tiem neiedarbojas sālsskābe, sērskābe, slāpekļskābe, hlorskābe, ne arī karaļūdens, jo uz šo metālu virsmas izveidojas plāna, bet ļoti izturīga un ķīmiskā ziņā stabila oksīdu kārtiņa. Tantālam šo kārtiņu veido tantāla(V) oksīds Ta_2O_5 . Tāpēc uz tantālu iedarbojas tikai tādi reaģenti, kas spēj reaģēt ar šo oksīdu vai arī iziet cauri šai oksīda kārtiņai. Pie šādiem reaģentiem pieder fluors, fluorūdeņradis, fluorūdeņražskābe un sārnu kausējumi.

Niobijs ir viens no galvenajiem komponentiem daudzos karstumizturīgos un korozijizturīgos sakausējumos. Sevišķi liela nozīme ir karstumizturīgajiem niobija sakausējumiem, kurus izmanto

gāzturbīnu, reaktīvo dzinēju un raķešu būvē. Niobijs ietilpst arī nerūsošo tēraudu sastāvā. Tas stipri uzlabo šo tēraudu mehāniskās īpašības un palielina korozijizturību. Tēraudiem, kuru sastāvā ir 1...4% niobija, piemīt liela karstumizturība, un tos izmanto par izejmateriālu augstspiediena katlu izgatavošanā. Tērauds ar niobija piedevu ir ļoti augstvērtīgs materiāls tērauda konstrukciju elektrometināšanai — metinātajām šuvēm tas nodrošina ne-parasti lielu izturību.

Tantāla izmantošanas vissvarīgākās nozares ir elektronika un mašīnbūve. Elektronikā tantālu lieto elektrisko kondensatoru, lielas jaudas spuldžu anodu, kā arī sietiņu izgatavošanai. Ķīmijas aparātu būvē no tā izgatavo detaļas aparātiem, ko lieto skābju ražošanā. Tantāla tiģeļos kausē metālus, piemēram, retzemju metālus. No tā izgatavo sildelementus augsttemperatūras krāsnīm. Tā kā tantāls neiedarbojas uz cilvēka organisma dzīvajiem audiem un tam nav kaitīga iedarbība uz šiem audiem, to izmanto ķirurģijā kaulu sastiprināšanai lūzumu gadījumos.

Daudzās tantāla izmantošanas jomās to var aizstāt tantāla sa-kausējumi ar niobiju. Tā gūst lielu ekonomisko efektu, jo niobijs ir lētāks par tantālu.

Niobija un tantāla karbīdiem raksturīga sevišķi liela cietība, un tos izmanto metālapstrādes rūpniecībā griezējinstrumentu izgatavošanai.

HROMA APAKŠGRUPA

Hroma apakšgrupu veido sestās grupas blakus apakšgrupas metāli — *hroms, molibdēns un volframs*.

Hroma apakšgrupas elementu atomu ārējā elektronu čaulā ir viens vai divi elektroni, tāpēc šiem elementiem piemīt metālu īpašības un tie atšķiras no galvenās apakšgrupas elementiem. Hroma apakšgrupas elementu maksimālā oksidēšanas pakāpe savienojumos ir +6, jo līdz ar ārējiem elektroniem saišu veidošanā var piedalīties vēl arī attiecīgs skaits neaizpildītās priekšpēdējās elektronu čaulas elektronu.

Hromam un tā analogiem visvairāk raksturīgi savienojumi, kuros šiem elementiem ir augstākā oksidēšanas pakāpe. Šie savienojumi daudzējādā ziņā līdzīgi attiecīgajiem sēra savienojumiem.

228. **Hroms.** Zemes garozā ir 0,02% (pēc masas) hroma (*chromium*). Dabā tas galvenokārt sastopams *dzelzs hromīta* $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ veidā. Bagātas šī minerāla atradnes ir Kazahijā un Urālos.

Dzelzs hromītu reducējot ar ogli, iegūst hroma sakausējumu ar dzelzi — *ferohromu*, kuru lieto metalurģiskajā rūpniecībā hroma tēraudu ražošanā. Lai iegūtu tīru hromu, vispirms iegūst hroma(III) oksīdu, bet pēc tam to reducē, izmantojot aluminotermijas metodi.

Hroms ir ciets, spožs metāls, kas kūst 1890 °C temperatūrā. Tā blīvums ir 7,19 g/cm³. Istabas temperatūrā hroms ir stabils pret ūdens un gaisa iedarbību. Hroms šķīst atšķaidītā sērskābē un atšķaidītā sālsskābē, izdaloties ūdeņradim. Aukstā koncentrētā slāpekļskābē hroms nešķīst un šādas skābes iedarbībā kļūst pasīvs.

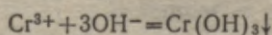
Hromu brīvā veidā izmanto hromēšanai, kā arī par vienu no svarīgākajiem komponentiem leģēto tēraudu ražošanā. Hroma piedeva tēraudam paaugstina tā korozijizturību kā ūdens vidē parastajā temperatūrā, tā arī gāzēs paaugstinātā temperatūrā. Vēl bez tam hroma tēraudiem piemīt paaugstināta cietība. Hroms ietilpst nerūsošo tēraudu, skābesizturīgo un karstumizturīgo tēraudu sastāvā (sk. 524., 528. un 653. lpp.).

Hroms veido trīs oksīdus — *hroma(II) oksīdu* CrO, kuram ir bāziskas īpašības, *hroma(III) oksīdu* Cr₂O₃, kas uzrāda amfotēras īpašības, un *hroma(VI) oksīdu* CrO₃, kurš ir skāba oksīds. Atbilstoši šiem trim oksīdiem pazīstamas arī trīs hroma savienojumu rindas.

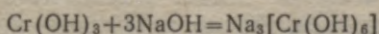
Hroma(II) savienojumi. Hromu šķīdinot sālsskābē, iegūst debeszilu šķīdumu, kas satur *hroma(II) hlorīdu* CrCl₂. Ja šim šķīdumam pielej sārmu, tad izveidojas dzeltenas nogulsnes — *hroma(II) hidroksīds* Cr(OH)₂. Hroma(II) savienojumi ir nestabili, un tie strauji oksidējas ar gaisa skābekli, veidojot hroma(III) savienojumus.

Hroma(III) savienojumi. *Hroma(III) oksīds* Cr₂O₃ ir zaļa grūti kūstoša viela, ko sauc par *zaļo kronu* un izmanto līmes krāsu un eļļas krāsu pagatavošanai. Ja hroma(III) oksīdu sakausē ar silikātiem, hroma(III) oksīds tiem piešķir zaļu krāsu. Tāpēc to lieto stikla un porcelāna krāsošanai. Cr₂O₃ ietilpst arī pulēšanas līdzekļu sastāvā.

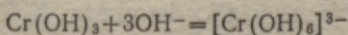
Hroma(III) hidroksīds Cr(OH)₃ veido zilganpelēkas nogulsnes, kas rodas, sārmjiem iedarbojoties uz hroma(III) sāļiem:



Tāpat kā alumīnija hidroksīdam un cinka hidroksīdam, arī hroma(III) hidroksīdam ir amfotēras īpašības, un tas šķīst gan skābēs, veidojot hroma(III) sāļus, gan arī sārmos, veidojot smaragdzaļus hromītu šķīdumus. Piemērs:



vai jonu vienādojuma veidā:



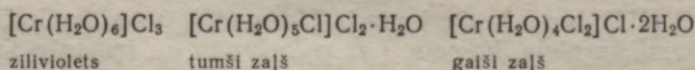
Hromīti, ko iegūst, sakausējot Cr₂O₃ kopā ar citu metālu oksīdiem, un kas pazīstami galvenokārt divvērtīgiem metāliem, atbilst

formulai $M(\text{CrO}_2)_2$, un tie ir *metahrompaskābes* HCrO_2 sāļi. Pie tiem pieder arī dabā sastopamais dzelzs hromīts $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

No hroma(III) sāļiem visizplatītākais ir kālija un hroma dubultsāls — *kālija hroma alauns* $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, kas veido zilvioletus kristālus. Kālija hroma alaunu izmanto ādu rūpniecībā āduniecībā un tekstilrūpniecībā par kodni krāsošanā.

Hroma(III) sāļi daudzējādā ziņā līdzīgi alumīnija sāļiem. Ūdens šķīdumos tie stipri hidrolizējas, viegli pārvēršoties bāziskos sāļos. Ar vājām skābēm hroms(III) līdzīgi alumīnijam sāļus neveido.

Hroma(III) sāļu šķīdumi parasti ir zilvioletā krāsā, bet karsējot tie kļūst zaļi. Taču zināmu laiku pēc atdzesēšanas tie no jauna atgūst iepriekšējo krāsu. Šāda krāsas maiņa izskaidrojama ar izomēru sāļu hidratu veidošanos. Tie ir kompleksi savienojumi, kuros visas ūdens molekulas vai daļa šo molekulu koordinatīvi saistītas kompleksa iekšējā sfērā. Dažos gadījumos šādus hidratus izdelves izdalīt cietā veidā. Tā, piemēram, hroma(III) hlorīda kristālhidrāts $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pazīstams trijās izomērās formās — zilvioletu, tumši zaļu un gaiši zaļu vienāda sastāva kristālu veidā. Šo izomēru uzbūvi var noteikt, pamatojoties uz šo izomēru tīkko pagatavotu šķīdumu iedarbību ar sudraba nitrātu. Sudraba nitrātam reaģējot ar zilvioleto hidratu šķīdumu, izgulsnējas viss hlorš; tam reaģējot ar tumši zaļo hidratu šķīdumu, izgulsnējas $\frac{2}{3}$ hlorā, bet, tam reaģējot ar gaiši zaļo hidratu šķīdumu, izgulsnējas tikai $\frac{1}{3}$ hlorā. Ievērojot šos datus, kā arī hroma koordinācijas skaitli, kas vienāds ar seši, aplūkoto kristālhidrātu uzbūvi var attēlot ar šādām formulām:



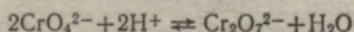
Tādējādi hroma(III) hlorīda hidratu izomērija pamatojas uz vienu un to pašu grupu (H_2O un Cl^-) dažādu izvietojumu iekšējā un ārējā koordinācijas sfērā. Šo savienojumu var izmantot par hidratu izomērijas piemēru (sk. 561. lpp.).

Hroma(VI) savienojumi. Hroma(VI) svarīgākie savienojumi ir *hroma(VI) oksīds* jeb *hroma trioksīds* CrO_3 un tam atbilstošo skābju — *hromskābes* H_2CrO_4 un *dihromskābes* $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sāļi. Abas skābes eksistē tikai ūdens šķīdumā. Ja šīs skābes mēģina izdalīt no šķīduma, tās sadalās par hroma(VI) oksīdu un ūdeni. Taču šo skābju sāļi ir diezgan stabili. Hromskābes sāļus sauc par *hromātiem*, bet dihromskābes sāļus — par *dihromātiem*.

Gandrīz visiem hromātiem ir dzeltena krāsa. Dažus no tiem izmanto par krāsvielām. Tā, piemēram, ūdenī nešķīstošo *svina hromātu* PbCrO_4 ar nosaukumu *dzeltenais krons* izmanto dzeltenās eļļas krāsas pagatavošanai.

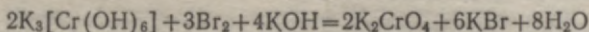
Paskābinot kāda hromāta, piemēram, kālija hromāta K_2CrO_4 šķīdumu, tā dzeltenā krāsa pārvēršas oranžā krāsā, CrO_4^{2-} joniem pārvēršoties $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jonos. No iegūtā šķīduma var izdalīt dihromskābes sāli — kālija dihromātu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oranžsarkanu kristālu

veidā. Reakciju, kurā hromāts pārvēršas dihromātā, var attēlot ar šādu vienādojumu:



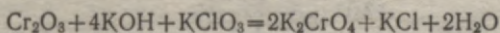
Šī reakcija ir apgriezeniska. Tas nozīmē, ka, šķīdinot ūdenī dihromātu, vienmēr rodas zināms daudzums (necīgs daudzums) H^+ un CrO_4^{2-} jonu. Tāpēc dihromāta šķīdumam ir skāba reakcija. Ja dihromāta šķīdumam pielej sārmu, tad hidroksīdjonus saista šķīdumā esošie ūdeņraža joni — līdzsvars pārvietojas pa kreisi un dihromāts pārvēršas hromātā. Tātad, ja šķīdumā pārākumā ir hidroksīdjonu, tad tajā praktiski atrodas tikai CrO_4^{2-} joni, t. i., hromāts, turpreti, ja pārākumā ir ūdeņraža joni, tad šķīdumā ir $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ joni, t. i., dihromāts.

Sārma metālu hromātus iegūst, oksidējot hroma (III) savienojumus sārma klātienē. Ja, piemēram, iedarbojas ar bromu uz kālija hromīta šķīdumu, rodas kālija hromāts saskaņā ar šādu reakcijas vienādojumu:



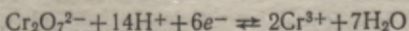
Sajā reakcijā hromītam raksturīgā smaragdzaļā krāsa pārvēršas spilgti dzeltenā krāsā. Tātad ir norisinājies oksidēšanās.

Hromātus var iegūt arī, Cr_2O_3 sakausējot kopā ar sārmu oksidētāja, piemēram, kālija hlorāta klātienē:

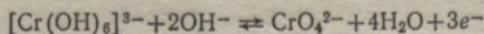


Hromāti un dihromāti ir spēcīgi oksidētāji. Tāpēc tos plaši izmanto dažādu vielu oksidēšanai. Oksidēšanās process norisinās skābā šķīdumā, un parasti krasi mainās šķīduma krāsa (dihromāti ir oranžā krāsā, bet hroma (III) sāļi — zaļā vai zaļganvioletā krāsā).

Kā jau minēts, hroma (III) un hroma (VI) savienojumi skābos un sārmainos šķīdumos ir divās formās: skābā vidē Cr^{3+} vai $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jonu veidā, bet sārmainā vidē — $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ vai CrO_4^{2-} jonu veidā. Tāpēc hroma (III) un hroma (VI) savienojumu savstarpējā pārvēršanās norisinās atšķirīgi atkarībā no vides reakcijas. Skābā vidē iestājas šāds līdzsvars:



bet sārmainā vidē — šāds līdzsvars:

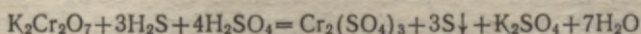


Taču gan skābā, gan sārmainā vidē hroma (III) oksidēšanās procesā samazinās šķīduma pH, bet pretējā procesā — hroma (VI) reducēšanās procesā šķīduma pH palielinās. Tāpēc saskaņā ar Le Šateljē principu, palielinoties vides skābumam, līdzsvars novirzās hroma (VI) reducēšanās virzienā, bet, vides skābumam

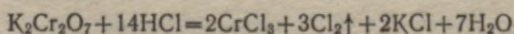
samazinoties, — hroma (III) oksidēšanās virzienā. Citiem vārdiem, hroma (VI) savienojumu oksidējošās īpašības visspilgtāk izteiktas skābā vidē, bet hroma (III) savienojumu reducējošās īpašības — sārmainā vidē. Tieši tāpēc, kā norādīts iepriekš, hromītu oksidēšanos par hromātiem realizē sārma klātienē, bet hroma (VI) savienojumus izmanto par oksidētājiem skābos šķīdumos.

Minēsim dažus oksidēšanās-reducēšanās reakciju piemērus, kurās piedalās dihromāti.

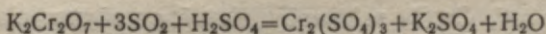
1. Laižot sērūdeņradi cauri dihromāta šķīdumam, kas paskābināts ar sērskābi, šķīduma oranžā krāsa pārvēršas zaļā krāsā un vienlaikus šķīdums kļūst duļķains, jo reakcijā izdalās sērs:



2. Iedarbojoties ar koncentrētu sālsskābi uz kālija dihromātu, izdalās hlors un izveidojas zaļš šķīdums, kas satur hroma (III) hlorīdu:



3. Laižot sēra (IV) oksīdu cauri koncentrētam kālija dihromāta šķīdumam, kas satur pietiekamu daudzumu sērskābes, rodas ekvimolāri daudzumi kālija sulfāta un hroma (III) sulfāta:

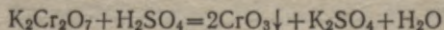


Šķīdumu iztvaicējot, no tā izdalās kālija hroma alauns $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Šo reakciju izmanto, lai rūpniecībā iegūtu kālija hroma alaunu.

No dihromātiem svarīgākie ir kālija dihromāts $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ un nātrija dihromāts $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kuri veido oranžsarkanus kristālus. Šos abus sāļus (tie pazīstami arī ar nosaukumu *hrompiks*) plaši izmanto par oksidētājiem daudzu organisko savienojumu ražošanā, ādu rūpniecībā ādu mīcēšanai, sērskociņu rūpniecībā un tekstilrūpniecībā. Koncentrētas sērskābes un kālija vai nātrija dihromāta ūdens šķīduma maisījumu ar nosaukumu «hroma maisījums» bieži izmanto tādos procesos, kur nepieciešams realizēt enerģisku oksidēšanos, kā arī ķīmisko trauku tīrīšanai.

Visi hromskābju sāļi ir indīgi.

Hroma (VI) oksīds jeb *hroma trioksīds* CrO_3 veido tumši sarkanus adatveida kristālus, ja ar koncentrētu sērskābi iedarbojas uz piesātinātu kālija vai nātrija dihromāta šķīdumu:



Hroma (VI) oksīds pieder pie visspēcīgākajiem oksidētājiem. Tā, piemēram, etilspirtam saskaroties ar hroma (VI) oksīdu, etilspirts uzliesmo. Šādos oksidēšanās procesos hroma (VI) oksīds pārvēršas par hroma (III) oksīdu Cr_2O_3 .

Hroma (VI) oksīds viegli šķīst ūdenī, veidojot hromskābi un dihromskābi.

229. Molibdēns. Galvenais dabā sastopamais molibdēna (*molibdenium*) savienojums ir *molibdenīts* jeb *molibdēna spīde* MoS_2 . Tas ir minerāls, kas pēc izskata ļoti līdzīgs grafitam. Ilgu laiku to arī uzskatīja par grafitu. 1778. gadā K. Šēle konstatēja, ka, iedarbojoties uz molibdēna spīdi ar slāpekļskābi, iegūst baltu atlikumu, kuram piemīt skābes īpašības. K. Šēle šo vielu nosauca par molibdēnskābi un secināja, ka izmantotais minerāls ir jaunatklātā elementa molibdēna sulfīds. Pēc pieciem gadiem šo elementu ieguva brīvā veidā, augstā temperatūrā karsējot molibdēnskābes un kokogles maisījumu.

Kopējais molibdēna saturs Zemes garozā ir 0,001% (pēc masas). Molibdēna rūdu iegulas atrodas Padomju Savienībā, Čīlē, Meksikā, Norvēģijā un Marokā. Lieli molibdēna krājumi sastopami vara sulfīdu rūdās.

Lai no molibdēna spīdes iegūtu molibdēnu brīvā veidā, šo minerālu apdedzina, pārvēršot par MoO_3 . No MoO_3 molibdēnu iegūst, reducējot šo oksīdu ar ūdeņradi. Iegūtais molibdēns ir pulvera veidā.

Kompaktu molibdēnu iegūst galvenokārt pēc pulvermetallurģijas metodes. Realizējot šo metodi, no pulvera presējot izveido sagatavi un to saķepina.

Pulveri presējot, iegūst sagataves noteiktas formas ķermeņu, parasti stieniņu veidā. Molibdēna stienišus iegūst tērauda spiedveidnēs līdz 300 MPa liela spiediena iedarbībā. Stienišu saķepināšana ūdeņraža atmosfērā norisinās divās stadijās. Pirmo no tām — priekšsaķepināšanu — realizē 1100...1200°C temperatūrā, lai paaugstinātu stieniņu izturību un elektrovadītspēju. Otro stadiju — saķepināšanu augstā temperatūrā realizē, laižot elektrisko strāvu, kas stienišus pakāpeniski sakarsē līdz 2200...2400°C temperatūrai. Tā iegūst kompakto metālu. Saķepinātos stienišus tālāk aizvada uz mehānisko apstrādi — kalšanu, stiepšanu.

Lai iegūtu lielas molibdēna sagataves, izmanto kausēšanu elektriskā lokā. Šajā procesā var iegūt lietus, kuru masa 2000 kg. Kausēšanu lokā krāsnīs realizē vakuumā. Starp katodu (saķepināto molibdēna stieniņu paketi) un anodu (dzesējamu vara tīģeli) izveido elektrisko loku. Katoda metāls kūst un uzkrājas tīģelī. Vara labās siltumvadītspējas dēļ siltums tiek strauji aizvadīts, tāpēc molibdēns sacietē.

Lai iegūtu sevišķi tīru molibdēnu un citus grūti kūstošos metālus, izmanto kausēšanu elektronu kūlī (elektronu staru kausēšana). Metāla sakarsēšana ar elektronu kūlī pamatojas uz to, ka lielāko daļu elektronu kinētiskās enerģijas pārvērš siltumā, elektroniem saduroties ar metāla virsmu. Iekārta, ko izmanto elektronu staru kausēšanā, sastāv no elektronu lielgabala, kas rada virzītu elektronu kūlī, un kausēšanas kameras. Kausēšana norisinās dziļā vakuumā, tādējādi panākot, ka tiek aizvadīti piemaisījumi (O, N, P, As, Fe, Cu, Ni u. c.), kas iztvaiko kausēšanas temperatūrā. Liels retinājums nepieciešams arī tāpēc, lai novērstu elektronu sadursmes ar gaisa molekulām, jo līdz ar to

elektroni zaudētu enerģiju. Elektronu staru kausēšanā iegūtā molibdēna tīrība sasniedz 99,9%.

Pēc pulvermetallurģijas metodes iegūst arī vairākus citus materiālus. Svarīgākie no tiem ir karbīdu cietie sakausējumi, ferīti, porainie materiāli, metālkeramiskie materiāli.

Par karbīdu cietajiem sakausējumiem pastāstīts 230. paragrāfā, par ferītiem — 242. paragrāfā. Pie izstrādājumiem, kas izgatavoti no porainiem materiāliem, pieder porainie gultņi un metāla filtri. Porainos gultņus izgatavo, saķepinot pulverveida bronzu un grafitu. Šādu gultņu poras piesūcina ar eļļošanas materiāliem. Tādējādi šos gultņus iespējams izmantot tādos apstākļos; kad ir apgrūtināta gultņu eļļošana, kā arī tad, kad jānovērš produkcijas piesārņošana (piemēram, pārtikas rūpniecībā vai tekstilrūpniecībā). Metāla filtrus izgatavo, saķepinot pulverveida varu, niķeli un nerūsošo tēraudu. Šos filtrus izmanto dažādu šķidrums, eļļu un šķidrā kurināmā attīrīšanai. Tiem ir ilgs darbmūžs, kā arī tie ir stabili paaugstinātās temperatūrās. Metāla filtru poru izmēri un poru daudzums var būt ļoti dažādi.

Metālkeramiskos materiālus iegūst, saķepinot pulverveida metālu un nemetālisko komponentu — grūti kūstošu oksīdu, karbīdu, borīdu un citu vielu — maisījumu. Par pulverveida metāliem izmanto galvenokārt hroma apakšgrupas un dzelzs apakšgrupas metālus. Metālkeramiskie materiāli apvieno keramikai raksturīgo grūtkūstamību, cietību un karstumizturību ar metāliem raksturīgo elektrovadītspēju, siltumvadītspēju, plastiskumu un citām īpašībām.

Molibdēns ir sudrabbalts metāls, kura blīvums $10,2 \text{ g/cm}^3$ un kurš kūst 2620°C temperatūrā. Istabas temperatūrā tas gaisā nemainās, bet karsējot tas gaisā oksidējas un veido molibdēna(VI) oksīdu MoO_3 baltā krāsā. Sālsskābe un atšķaidīta sērskābe istabas temperatūrā uz molibdēnu neiedarbojas. Molibdēns šķīst slāpekļskābē vai karstā koncentrētā sērskābē.

Aptuveni 80% visa iegūtā molibdēna izmanto speciālu tērauda šķirņu ražošanā. Molibdēns ietilpst daudzu nerūsošā tērauda šķirņu sastāvā; starp citu, molibdēna ievadīšana šajos tēraudos palielina to karstumizturību.

No molibdēna sakausējuma ar tantālu izgatavo laboratorijas traukus, ko lieto ķīmijas laboratorijās platina trauku vietā. No tīra molibdēna izgatavo elektronu lampu un kvēlspuldžu detaļas — anodus, sietiņus, katodus, strāvas pievadus, kvēldiega turētājus.

Molibdēnam tā savienojumos ir pozitīvas oksidēšanas pakāpes: +6, +5, +4, +3 un +2. Visstabilākie ir molibdēna(VI) savienojumi. Svarīgākie no tiem ir *molibdēnskābes* H_2MoO_4 sāļi (m o l i b d ā t i), kuriem bieži vien ir sarežģīts sastāvs.

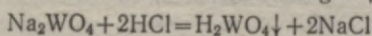
Amonija molibdātu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izmanto ķīmiskajā analīzē, lai konstatētu un kvantitatīvi noteiktu fosforskābi, ar kuru šis sāls veido dzeltenas nogulsnes ar šādu sastāvu: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\cdot 12\text{MoO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tas ir kompleksās fosformolibdēnskābes amonija sāls. Šī skābe pieder pie heteropoliskābju klases (sk. 558. lpp.).

230. Volframs. Pēc izplatības Zemes garozā (0,007% (pēc ma-

sas)) volframs (*wolfram*) atpaliek no hroma, bet pārspēj molibdēnu. Dabā visvairāk sastopami volframāti — *volframskābes* H_2WO_4 sāļi. Tā, piemēram, nozīmīgākā volframa rūda — *volframīts* sastāv no dzelzs volframāta un mangāna volframāta. Bieži sastopams arī minerāls *šēlīts* $CaWO_4$.

Lai no volframīta izdalītu volframu, to gaisa klātienē sakausē kopā ar nātrija karbonātu (sodu). Volframs pārvēršas nātrija volframātā Na_2WO_4 , kuru no iegūtā sakausējuma izdala ar ūdeni, bet dzelzs un mangāns pārvēršas ūdenī nešķīstošos savienojumos Fe_2O_3 un Mn_3O_4 .

No Na_2WO_4 ūdens šķīduma, iedarbojoties uz to ar sālsskābi, izdala brīvu volframskābi amorfu dzeltenu nogulšņu veidā:



Ja volframskābi karsē, tā pārvēršas par volframa(VI) oksīdu WO_3 . To reducējot ar ūdeņradi vai oglekli (šim nolūkam izmanto tīrus kvēpus), iegūst pulverveida volframu, kuru kompakta metāla iegūšanai tālāk apstrādā tāpat kā pulverveida molibdēnu.

Volframs ir smags, balts metāls, kura blīvums $19,3 \text{ g/cm}^3$. Tā kušanas temperatūra ($\sim 3400^\circ\text{C}$) ir augstāka par visu pārējo metālu kušanas temperatūru. Volframu var metināt, kā arī to var izstiept tievos pavedienos.

Gaisā volframs oksidējas tikai sarkankvēles temperatūrā. Tas ir ļoti stabils pret skābju iedarbību, pat pret karaļūdens iedarbību. Taču volframs šķīst slāpekļskābes un fluorūdeņražskābes maisījumā.

Lielāko daļu iegūtā volframa izlieto metalurģijā speciālo tēraudu un sakausējumu ražošanai. Ātrgriezjtēraudā ir līdz 20% volframa. Šim tēraudam piemīt pašrūdišanās spēja. Šāds tērauds nezaudē savu cietību, pat sakarsēts līdz sarkankvēlei. Tāpēc, izmantojot griežņus, kas izgatavoti no volframtērauda, var ievērojami palielināt metālu griešanas ātrumu.

Vēl bez ātrgriezjtēraudiem plaši lieto arī citus volframtēraudus un hromvolframa tēraudus. Tā, piemēram, tēraudu, kurā ir 1...6% volframa un līdz 2% hroma, izmanto zāģu, frēžu un štanču izgatavošanai.

Volframs kā visgrūtāk kūstošais metāls ietilpst vairāku karstumizturīgo sakausējumu sastāvā. Tā, piemēram, volframa sakausējumam ar kobaltu un hromu — *stellītam* — piemīt liela cietība, dilumizturība un karstumizturība. Volframa sakausējumi ar varu un sudrabu apvieno sevī labu elektrovadītspēju un siltumvadītspēju, kā arī lielu dilumizturību. Šos sakausējumus lieto svirslēdžu un slēdžu darbdaļu, kā arī punktmetināšanā izmantojamo elektrodu izgatavošanai.

Tīru volframu stieplu, lentu un dažādu detaļu veidā lieto elektrisko spuldžu ražošanā, radioelektronikā un rentģenotēnikā. Volframs ir labākais materiāls kvēlspuldžu kvēldiega izgatavošanai: augstā darba temperatūra ($2200 \dots 2500^\circ\text{C}$) nodrošina labu gaismas atdevi (lielu lietderības koeficientu), bet ļoti niecīgā

iztvaikošana — ilgu darbmūžu. Volframa stiepli un stieņus izmanto arī par sildelementiem augstas temperatūras (līdz 3000°C) krāsnīs.

Volframa karbīdam WC piemīt ļoti liela cietība (tā tuva diamenta cietībai), dilumizturība un grūtkūstamība. Izmantojot volframa karbīdu, radīti tādi cietie sakausējumi, no kuriem izgatavo instrumentus. Ar šiem instrumentiem var sasniegt ļoti lielu darba ražīgumu. Šo sakausējumu sastāvā ietilpst 85...95% WC un 5...15% Co, kas sakausējumam piešķir vajadzīgo izturību. Dažām šādu sakausējumu šķirnēm vēl bez volframa karbīda klāt ir titāna karbīds, tantāla karbīds vai niobija karbīds. Visus šos sakausējumus iegūst pēc pulvermetallurģijas metodēm un izmanto galvenokārt griezējinstrumentu un urbšanas instrumentu darbaļu izgatavošanai.

Volframa savienojumi ļoti līdzīgi molibdēna savienojumiem. No volframa savienojumiem vislielākā nozīme ir volframskābei H_2WO_4 un tās sāļiem.

MANGĀNA APAKŠGRUPA

Mangāna apakšgrupā ietilpst septītās grupas blakus apakšgrupas elementi — *mangāns*, *tehnēcijs* un *rēnijs*. Sakarība starp šiem elementiem un galvenās apakšgrupas elementiem — halogēniem ir aptuveni tāda pati kā starp sestās grupas blakus apakšgrupas elementiem un galvenās apakšgrupas elementiem. Mangāna un tā analoģu atomu ārējā elektronu čaulā ir tikai divi elektroni, tāpēc mangāns un tā analoģi nevar pievienot elektronus un atšķirībā no halogēniem tie neveido savienojumus ar ūdeņradi. Tomēr augstākie savienojumi ar skābekli mangāna apakšgrupas elementiem ir zināmā mērā līdzīgi ar attiecīgiem halogēnu savienojumiem, jo gan mangāns un tā analoģi, gan arī halogēni saišu veidošanā ar skābekli izmanto septiņus elektronus. Tāpēc to augstākā oksidēšanas pakāpe savienojumos ir +7.

No mangāna apakšgrupas elementiem vislielākā praktiskā nozīme ir mangānam. Rēnijs (atklāts 1925. gadā) ir retais elements, tomēr vairāku vērtīgu īpašību dēļ to izmanto tehnikā. Tehnēcijs Zemes garozā nav sastopams. To ieguva mākslīgi 1937. gadā, molibdēna atomu kodolus bombardējot ar ūdeņraža smagā izotopa atomu kodoliem — deitroniem (sk. 108. lpp.). Tehnēcijs bija pirmais elements, ko ieguva mākslīgi — «tehniski»; no tā arī radies šī elementa nosaukums.

231. Mangāns. Mangāns (*manganum*) pieder pie diezgan plaši izplatītiem elementiem. Tas veido 0,1% (pēc masas) no Zemes garozas masas. No mangānu saturošiem savienojumiem visbiežāk sastopams minerāls *piroluzīts*, kas pēc sastāva ir mangāna(IV) oksīds MnO_2 . Liela nozīme ir arī minerāliem *hausmanītam* Mn_3O_4 un *braunitam* Mn_2O_3 .

Padomju Savienībā ir lieli mangāna krājumi. Tādu rūdu krājumu ziņā, kurās ir augsts mangāna saturs, Padomju Savienība ieņem pirmo vietu pasaulē.

Mangānu iegūst vai nu $MnSO_4$ šķīduma elektrolīzē, vai to reducējot no oksīdiem ar silīciju elektriskajās krāsnīs. Otrā no šīm metodēm — silikotermija ir ekonomiskāka, taču pēc šīs metodes iegūst netīrāku produktu. Elektrolītiskajā metodē rūdu reducē par mangāna savienojumiem, kuros tā oksidēšanas pakāpe ir +2, bet pēc tam šos savienojumus izšķīdina sērskābes un amonija sulfāta maisījumā. Tad realizē iegūtā šķīduma elektrolīzi. No katoda noņemtos metāla nogulumus pārkausē, iegūstot lietus.

Mangāns ir sudrabbalts, ciets, trausls metāls. Tā blīvums ir $7,44 \text{ g/cm}^3$, kušanas temperatūra 1244°C . Mangānam pazīstamas četras kristāliskās modifikācijas; katra no tām ir termodinamiski stabila noteiktā temperatūru intervālā. Ja temperatūra zemāka par 707°C , tad stabila ir α -modifikācija — α -mangāns, kuram ir sarežģīta struktūra, jo tā elementāršūnā ir 58 atomi. Mangāna struktūras sarežģītība temperatūrās, kas zemākas par 707°C , nosaka tā trauslumu.

Spriegumu rindā mangāns atrodas starp alumīniju un cinku: sistēmas Mn/Mn^{2+} elektroda standartpotenciāls vienāds ar $-1,179 \text{ V}$. Gaisā mangāns pārklājas ar plānu oksīdu kārtiņu, kas to pasargā no tālākas oksidēšanās pat paaugstinātā temperatūrā. Taču siki sasmalcinātā stāvoklī mangāns oksidējas diezgan viegli. Ūdens istabas temperatūrā uz mangānu iedarbojas ļoti lēni, bet karsējot — straujāk. Mangāns šķīst atšķaidītā sālsskābē un atšķaidītā slāpekļskābē, kā arī karstā koncentrētā sērskābē (aukstā H_2SO_4 tas praktiski nešķīst); pie tam veidojas Mn^{2+} katjoni.

Mangānu galvenokārt izmanto legēto tēraudu ražošanā. Mangāntēraudam, kurā ir līdz 15% Mn, piemīt liela ciētība un izturība. No tā izgatavo drupināšanas mašīnu un ložu dzirnavu daļas, kā arī dzelzceļu sliedes. Vēl bez tam mangāns ietilpst vairāku sakausējumu sastāvā, kuros pamatmetāls ir magnijs; mangāns paaugstina šo sakausējumu korozijizturību. Vara sakausējumam ar mangānu un niķeli — manganīnam (sk. 200. §) piemīt zems elektriskās pretestības temperatūras koeficients. Nelielos daudzumos mangānu ievada daudzos alumīnija sakausējumos.

Mangāns veido četrus vienkāršus oksīdus — MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 un Mn_2O_7 , kā arī jaukto oksīdu Mn_3O_4 (jeb $MnO \cdot Mn_2O_3$). Pirmajiem diviem oksīdiem piemīt bāziskas īpašības, mangāna(IV) oksīds ir amfotērs savienojums, bet augstākais oksīds Mn_2O_7 ir skābais oksīds; tam atbilst skābe — permangānskābe $HMnO_4$. Pazīstami arī mangāna(VI) atvasinājumi, bet atbilstošais oksīds MnO_3 nav iegūts.

Praktiskā ziņā vissvarīgākie mangāna savienojumi ir mangāna(II) savienojumi, mangāna(IV) oksīds un permangānskābes

sāļi — permanganāti, kuros mangāna oksidēšanas pakāpe ir +7.

Mangāna (II) savienojumi. Mangāna (II) sāļus iegūst, mangānu šķīdinot atšķaidītās skābēs vai iedarbojoties ar skābēm uz dažādiem dabā sastopamiem mangāna savienojumiem. Tā, piemēram, no šķīduma, kas paliek atlikumā pēc hlora iegūšanas, iedarbojoties ar sālsskābi uz mangāna (IV) oksīdu, kristalizējas *mangāna (II) hlorīds* $MnCl_2$, veidojot bāli sārtus kristālus. Cietā stāvoklī mangāna (II) sāļi parasti ir sārtā krāsā, bet to šķīdumi ir gandrīz bezkrāsaini.

Iedarbojoties uz mangāna (II) sāļu šķīdumiem ar sārmieņiem, izveidojas baltas *mangāna (II) hidroksīda* $Mn(OH)_2$ nogulsnes. Šīs nogulsnes viegli šķīst skābēs. Gaisā mangāna (II) nogulsnes ātri kļūst tumšas, oksidējoties par mangāna (IV) oksīdu $Mn(OH)_4$, kas ir brūnā krāsā.

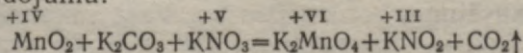
Mangāna (II) oksīdu MnO iegūst, mangāna oksīdus reducējot ar ūdeņradi. Mangāna (II) oksīds ir zaļa pulverveida viela.

Mangāna (IV) savienojumi. Visstabilākais mangāna savienojums ir *mangāna (IV) oksīds* MnO_2 , kas ir tumši brūnā krāsā. Tas viegli veidojas, oksidējot zemākos mangāna savienojumus, kā arī reducējot augstākos mangāna savienojumus. Kā jau minēts, MnO_2 ir amfotērs oksīds. Tomēr gan skābās, gan bāziskās īpašības tam izteiktas ļoti vāji.

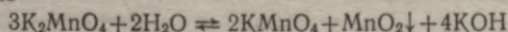
Skābā vidē mangāna (IV) oksīds ir diezgan enerģisks oksidētājs. Par oksidētāju to izmanto hlora iegūšanai no sālsskābes un sausajos galvaniskajos elementos. Mangāna (IV) sāļi, piemēram, $MnCl_4$ un $Mn(SO_4)_2$ ir visai nestabili.

Mangāna (VI) un mangāna (VII) savienojumi. Mangāna (IV) oksīdu sakausējot kopā ar kālija karbonātu un kālija nitrātu, iegūst zaļu sakausējumu, kas šķīst ūdenī, veidojot skaistas zaļas krāsas šķīdumu. No šī šķīduma var izdalīt tumši zaļus *kālija manganāta* K_2MnO_4 kristālus. Tas ir *mangānskābes* H_2MnO_4 sāls; šī skābe ir ļoti nestabila pat ūdens šķīdumā.

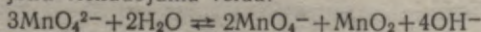
Kālija manganāta veidošanās reakciju var attēlot ar šādu vienādojumu:



Ja manganāta šķīdumu atstāj tā, ka tam piekļūst gaiss, tad šī šķīduma krāsa pakāpeniski mainās, no zaļas pārvēršoties aveņsarkanā, pie tam veidojas tumši brūnas nogulsnes. Tas izskaidrojams tādejādi, ka ūdens šķīdumā manganāti patvaļīgi pārvēršas par permangānskābes $HMnO_4$ sāļiem (permanganātiem), vienlaikus veidojot mangāna (IV) oksīdu. Reakciju attēlo vienādojums



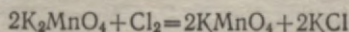
kālija manganāts kālija permanganāts
vai jonu vienādojuma veidā:



Sajā reakcijā viens MnO_4^{2-} jons oksidē divus citus tādus pašus jonus par MnO_4^- joniem, bet pats reducējas, veidojot MnO_2 .

Process, kurā manganāts pārvēršas permanganātā, ir apgriezenisks. Tāpēc hidroksīdjonu pārākumā zaļais manganāta šķīdums ilgu laiku var saglabāties bez izmaiņām. Ja tam pievieno skābi, kas saista hidroksīdjonus, zaļais šķīdums gandrīz momentāni kļūst aveņsarkans.

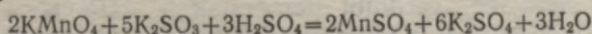
Iedarbojoties ar spēcīgu oksidētāju (piemēram, ar hloru) uz manganāta šķīdumu, manganāts pilnīgi pārvēršas par permanganātu:



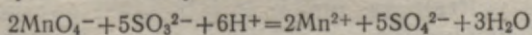
Kālija permanganāts KMnO_4 ir visplašāk izmantotais permanganātskābes sāls. Tas kristalizējas skaistu tumši violetu, gandrīz melnu prizmu veidā, kas sāmērā labi šķīst ūdenī. KMnO_4 šķīdumi ir tumšā aveņsarkanā krāsā, bet lielās koncentrācijās tiem ir violeta krāsa, kas raksturīga MnO_4^- joniem. Tāpat kā visi mangāna (VII) savienojumi, kālija permanganāts ir spēcīgs oksidētājs. Tas viegli oksidē daudzas organiskās vielas, dzelzs(II) sāļus pārvērš par dzelzs(III) sāļiem, sērskābi oksidē par sērskābi, no sālsskābes izdala hloru utt.

Oksidēšanās-reducēšanās reakcijās KMnO_4 (MnO_4^- jons) var reducēties dažādā mērā. Atkarībā no vides pH reducēšanās produkts var būt Mn^{2+} jons (skābā vidē), MnO_2 (neitrālā vai vāji sārmainā vidē) vai MnO_4^{2-} jons (stipri sārmainā vidē).

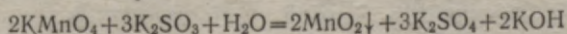
Ilustrēsim šos trīs gadījumus, kā piemērus izmantojot KMnO_4 reakcijas ar šķīstošiem sulfītiem. Ja pie violetā KMnO_4 šķīduma, kas paskābināts ar sērskābi, pielej kālija sulfīta K_2SO_3 šķīdumu, tad violetais šķīdums kļūst gandrīz bezkrāsains, jo izveidojas mangāna(II) sāls bāli sārta krāsā. Reakcijas norisi attēlo vienādojums



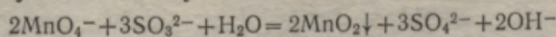
vai jonu vienādojuma veidā:



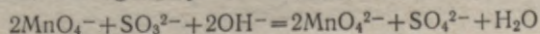
Kālija sulfītam iedarbojoties uz neitrālu kālija permanganāta šķīdumu, violetais šķīdums arī atkrāsojas, bet vēl bez tam izdalās brūnas mangāna(IV) oksīda nogulsnes un šķīdums iegūst sārmainu reakciju:



vai jonu vienādojuma veidā:

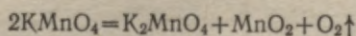


Ja sārma koncentrācija ir liela un reducētāja daudzums ir mazs, manganātjoni veidojas saskaņā ar šādu vienādojumu:



Kā enerģisku oksidētāju kālija permanganātu plaši lieto ķīmijas laboratorijās un ķīmiskajā rūpniecībā. To izmanto arī par ļoti labu dezinficējošu līdzekli.

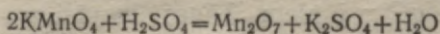
Ja karsē sausu kālija permanganātu, jau $\sim 200^\circ\text{C}$ temperatūrā tas sadalās saskaņā ar vienādojumu



Šo reakciju dažreiz izmanto skābekļa iegūšanai laboratorijā.

Permanganātiem atbilstošā permangānskābe HMnO_4 bezūdens veidā nav iegūta un ir pazīstama tikai šķīdumā. Permangānskābes šķīduma koncentrācija var sasniegt 20%. Tā ir ļoti stipra skābe, kas ūdens šķīdumā pilnīgi disociējusi jonus — tās šķietamā disociācijas pakāpe 0,1 *n* šķīdumā ir 93%.

Mangāna(VII) oksīdu Mn_2O_7 var iegūt, iedarbojoties ar koncentrētu sērskābi uz kālija permanganātu:



Mangāna(VII) oksīds ir zaļganbrūns eļļains šķidrums. Tas ir ļoti nestabils — karsējot vai saskaroties ar degošām vielām, tas sadalās ar sprādzienu, veidojot mangāna(IV) oksīdu un skābekli.

232. Rēnijs. Rēnijs (*rhenium*) neveido patstāvīgus minerālus. Niecīgos daudzumos tas ietilpst molibdēna rūdās un dažos retajos minerālos. Kopējais rēnija saturs Zemes garozā ir 0,0000001% (pēc masas).

Rēniju atklāja tikai 1925. gadā. Taču jau 1871. gadā D. Mendelejevs bija paredzējis, ka šis elements eksistē, un nosaucis to par ekamangānu.

Rēnijs brīvā veidā ir gaišpelēks metāls. Tā blīvums ir $21,0 \text{ g/cm}^3$, kušanas temperatūra aptuveni 3190°C . Rēnijs nešķīst ne sālsskābē, ne fluorūdeņražskābē, bet šķīst slāpekļskābē un karstā koncentrētā sērskābē, veidojot perrēnijskābi HReO_4 .

Rēniju un tā sakausējumus ar volframu un molibdēnu izmanto elektrisko spuldžu un elektrisko vakuumiekārtu ražošanai; tiem ir ilgāks darbmužs nekā volframam, un tie ir izturīgāki par volframu. No volframa sakausējumiem ar rēniju izgatavo termopārus, kurus var izmantot temperatūru intervālā no 0 līdz 2500°C . Karstumizturīgos un grūtkūstošos rēnija sakausējumus ar volframu, molibdēnu un tantālu izmanto dažu atbildīgu detaļu izgatavošanai. Rēniju un tā savienojumus izmanto par katalizatoriem amonjaka un metāna oksidēšanā, etilēna hidrogenēšanā.

Rēnijs veido vairākus oksīdus, no kuriem visstabilākais un rēnijam visvairāk raksturīgais ir *rēnija(VII) oksīds* Re_2O_7 (dzeltenbrūnas plāksnītes). Šim oksīdam reaģējot ar ūdeni, veidojas bezkrāsains *perrēnijskābes* HReO_4 šķīdums. Šis skābes sāļus sauc par *perrēnātiem*. Atšķirībā no permangānskābes un tās sāļiem perrēnijskābei un perrēnātiem oksidējošas īpašības nav raksturīgas.

XXII nodaļa

PERIODISKĀS SISTĒMAS ASTOTĀ GRUPA

CĒLGĀZES

233. Cēlgāzu vispārīgs raksturojums. Periodiskās sistēmas astotās grupas galveno apakšgrupu veido cēlgāzes — hēlijs, neons, argons, kriptoni, ksenons un radons. Šiem elementiem raksturīga ļoti zema ķīmiskā aktivitāte, tāpēc arī tiem dots nosaukums cēlgāzes jeb inertās gāzes. Šie elementi tikai ar grūtībām veido savienojumus ar citiem elementiem vai vielām. Hēlija, neona un argona ķīmiskie savienojumi nav iegūti. Cēlgāzu atomi nav savienojušies molekulās, citiem vārdiem, to molekulas ir vienatoma molekulas.

Cēlgāzes noslēdz ikvienu periodiskās sistēmas periodu. Visu cēlgāzu (izņēmums ir hēlijs) atomu ārējā elektronu čaulā ir astoņi elektroni, kas veido ļoti stabilu sistēmu. Tikpat stabils ir arī hēlija atoma elektronu apvalks, kuru veido divi elektroni. Tāpēc cēlgāzu atomiem raksturīgas augstas jonizācijas potenciālu vērtības un tiem ir tikai negatīvas elektrontieksmes vērtības.

39. tabulā norādītas dažas cēlgāzu īpašības, kā arī to saturs gaisā. Kā redzams, cēlgāzu sašķidrināšanās temperatūra un sacetēšanas temperatūra ir jo zemākas, jo mazāka to atommasa vai mazāks to kārtas skaitlis; viszemākā sašķidrināšanās temperatūra ir hēlijam, bet visaugstākā — radonam.

39. tabula

Cēlgāzu dažas īpašības un to saturs gaisā

	Hēlijs	Neons	Argons	Kriptoni	Ksenons	Radons
Atoma rādiuss (nm)	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	...
Jonizācijas enerģija $E \rightarrow E^+$ (eV)	24,59	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
Blīvums normālos apstākļos (g/l)	0,18	1,90	1,78	3,71	5,85	9,7
Sašķidrināšanās temperatūra normālā atmosfēras spiedienā (°C)	-268,9	-246,0	-185,9	-153,2	-108,1	-61,9
Sacetēšanas temperatūra (°C)	-271,4*	-248,6	-189,3	-157,4	-111,85	-71
Saturs gaisā (tilp.-%)	0,0005	0,0016	0,93	$\approx 10^{-4}$	$\approx 10^{-5}$	$\approx 10^{-12}$

* Ja spiediens ir 3,04 MPa.

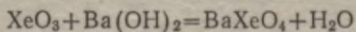
Līdz XIX gs. beigām uzskatīja, ka gaiss sastāv tikai no skābekļa un slāpekļa. Taču 1894. gadā angļu fiziķis Dž. Relejs konstatēja, ka no gaisa izdalītā slāpekļa blīvums (1,2572 g/l) ir mazliet lielāks nekā no savienojumiem iegūtā slāpekļa blīvums (1,2505 g/l). Ķīmijas profesors V. Ramzejs izteica pieņēmumu, ka blīvumu starpības cēlonis ir kādas smagākas gāzes klātie atmosfēras slāpekļi. Saistot slāpekli ar stipri sakarsētu magniju (V. Ramzejs) vai elektriskās izlādes ietekmē izraisot slāpekļa savienošanos ar skābekli (Dž. Relejs), abi zinātnieki izdalīja no atmosfēras slāpekļa nelielu daudzumu ķīmiskā ziņā inertas gāzes. Tādējādi atklāja līdz tam laikam nepazīstamu elementu, ko nosauca par argonu. Drīz pēc argona tika izdalīts hēlijs, neons, kriptons un ksenons, kuri gaisā atrodas ļoti niecīgos daudzumos. Šīs apakšgrupas pēdējo elementu radonu atklāja, pētot radioaktīvās pārvērtības.

Jāuzsver, ka jau 1883. gadā, t. i., 11 gadus pirms argona atklāšanas, krievu zinātnieks N. Morozovs (1854—1946) paredzēja, ka eksistē cēlgāzes. Par piedalīšanos revolucionārajā kustībā cara valdība N. Morozovu 1882. gadā ieslodzīja Šliselburgas cietoksnī. N. Morozovs pareizi noteica cēlgāzu vietu periodiskajā sistēmā, radīja priekšstatus par atoma sarežģīto uzbūvi, par iespēju sintezēt elementus un izmantot atomu iekšējo enerģiju. No ieslodzījuma N. Morozovu atbrīvoja 1905. gadā, bet viņa vērtīgās idejas kļuva zināmas tikai 1907. gadā pēc viņa sarakstītās grāmatas «Vielu uzbūves periodiskās sistēmas» iznākšanas. Šo grāmatu viņš sarakstīja ieslodzījuma laikā, atrazdamies vieninieku kamerā.

1926. gadā N. Morozovu ievēlēja par PSRS Zinātņu akadēmijas goda locekli.

Ilgu laiku valdīja uzskats, ka cēlgāzu atomi vispār nespēj veidot ķīmiskās saites ar citu elementu atomiem. Tajā laikā bija pazīstami tikai samērā nestabili cēlgāzu molekulārie savienojumi, piemēram, hidrāti $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kas bija iegūti, iedarbojoties ar saspīestām cēlgāzēm uz pārdzesētu ūdeni tā kristalizācijas procesā. Šie hidrāti pieder pie *klatrātu* tipa hidrātiem (sk. 72. §); veidojoties šādiem savienojumiem, valences saites nerodas. Klatrātu veidošanās cēlgāzu iedarbībā ar ūdeni veicina tas, ka ledus kristāliskajā struktūrā ir daudz dobumu (sk. 70. §).

Tomēr pēdējo gadu desmitu laikā noskaidrots, ka kriptons, ksenons un radons var veidot savienojumus ar citiem elementiem un pirmām kārtām ar fluoru. Tā, piemēram, cēlgāzēm tieši iedarbojoties ar fluoru (karsēšanas vai elektriskās izlādes procesā), iegūti fluorīdi KrF_2 , XeF_2 , KrF_4 , XeF_4 un RnF_4 . Visas šīs vielas veido kristālus, kas stabili parastajos apstākļos. Iegūti arī ksenona(VI) atvasinājumi — fluorīds XeF_6 , oksīds XeO_3 un hidroksīds $\text{Xe}(\text{OH})_6$, kuros ksenona oksidēšanas pakāpe ir +6. Pēdējie divi savienojumi uzrāda skābās īpašības. Reagējot ar sārmiem, tie veido *kse-nonskābes* sāļus, piemēram:



Ksenona(VI) atvasinājumi ir spēcīgi oksidētāji. Taču, iedarbojoties uz tiem ar vēl spēcīgākiem oksidētājiem, var iegūt savieno-

jumus, kuros ksenona oksidēšanas pakāpe ir +8. No šādiem ksenona (VIII) savienojumiem pazīstams fluorīds XeF_8 , oksīds XeO_4 un heksafluoroksīds XeOF_6 .

Kriptonam, ksenonam un radonam salīdzinājumā ar pirmajiem cēlgāzu apakšgrupas locekļiem ir daudz lielāka ķīmiskā aktivitāte. To var izskaidrot ar šo elementu atomu samērā zemajiem jonizācijas potenciāliem (sk. 39. tab.). Kriptona, ksenona un radona atomu jonizācijas potenciāli tuvi dažu citu elementu atomu jonizācijas potenciāliem (piemēram, slāpekļa atoma jonizācijas potenciāls vienāds ar 14,53 V, hlora atoma jonizācijas potenciāls — 13,01 V).

Vislielākā praktiskā nozīme ir argonam, neonam un hēlijam.

234. Hēlijs. Hēlija (*helium*) atklāšanas vēsturi var izmantot par lielisku piemēru zinātnes varenības pierādīšanai. Hēliju atklāja 1868. gadā divi astronomi — francūzis P. Zansens un anglis D. Lokjērs, pētot Saules spektrus. Šajos spektros bija redzama spilgti dzeltena līnija, kāda nebija konstatēta tajā laikā pazīstamo elementu spektros. Uzskatīja, ka šī līnija pieder jaunam elementam, kas atrodas uz Saules, bet nav pazīstams uz Zemes. Šo elementu nosauca par hēliju*. Gandrīz pēc trīsdesmit gadiem V. Ramzejs, karsējot minerālu kleveītu, ieguva gāzi, kuras spektrs bija pilnīgi vienāds ar hēlija spektru. Tādējādi hēlijs bija atklāts uz Saules agrāk nekā to konstatēja uz Zemes.

Pēc ūdeņraža hēlijs ir pati vieglākā no visām gāzēm. Tas vairāk nekā septiņas reizes vieglāks par gaisu.

Hēlijs ilgu laiku bija vienīgā gāze, kura nebija sašķidrināma. Visbeidzot, 1908. gadā izdevās pārvērst hēliju šķidrumā, kas vārās — 268,9°C temperatūrā. Iztvaicējot šķidro hēliju, sasniedza temperatūru, kas tikai par dažām desmitdaļām grāda augstāka nekā absolūtā nulle. 1926. gadā hēliju pirmoreiz ieguva cietā stāvoklī. Ciets hēlijs ir caurspīdīga viela, kas kūst — 271,4°C temperatūrā, ja spiediens ir 3,04 MPa.

Uz Zemes hēlijs sastopams ne tikai atmosfērā. Ievērojami daudz hēlija dažās vietās izdalās no Zemes dzilēm kopā ar dabasgāzi. Arī daudzu minerālavotu ūdenī sastopams hēlijs.

Hēlija daudzums gaisā nav liels, tomēr Visumā hēlijs izplatības ziņā ieņem otro vietu (aiz ūdeņraža). Spektrālnāleze parāda, ka šis elements atrodas uz visām zvaigznēm. Hēlija uzkrāšanās Visumā saistīta ar kodoltermiskās reakcijas norisi — ar ūdeņraža pārvēršanos hēlijā (sk. 115. §).

Hēliju iegūst no dažām dabasgāzēm, kurās tas sastopams kā radioaktīvo elementu sabrukšanas produkts. Hēliju lieto inertas vides radīšanai metālu autogēnajā metināšanā, kā arī atomenerģētikā, kur izmanto tā ķīmisko inertumu un zemo spēju satvert neitronus. Hēliju plaši izmanto fizikas laboratorijās par aukstuma nesēju un dažādos darbos zemu temperatūru fizikā. To izmanto

* No grieķu valodas vārda *helios* — Saule.

arī iepildīšanai termometros, kurus lieto temperatūru intervālā no 1 līdz 80 K. Hēlija izotops ^3He ir vienīgā viela, kas noderīga tādu temperatūru mērīšanā, kuras zemākas par 1 K.

235. Neons. Argons. Neonu (*neon*), argonu (*argon*), kā arī kriptonu (*krypton*) un ksenonu (*xenon*) iegūst no gaisa, to sadalot pēc dziļās dzesēšanas metodes. Argona saturs gaisā ir samērā augsts, tāpēc argonu no gaisa iegūst ievērojami lielos daudzumos, bet pārējās cēlgāzes — mazākos daudzumos. Neonu un argonu izmanto plaši. Gan neonu, gan argonu lieto kvēlspuldžu pildīšanai. Vēl bez tam ar šīm gāzēm pilda gaismas reklāmu caurules; neonam raksturīga sarkana gaisma, bet argonam — zilganvioleta. Argonu kā visvieglāk pieejamo cēlgāzi izmanto arī metalurģiskos un ķīmiskos procesos, kuros nepieciešama inerta vide, piemēram, alumīnija un alumīnija-magnija sakausējumu argonloka metināšanā.

ASTOTĀS GRUPAS BLAKUS APAKŠGRUPA

Periodiskās sistēmas astotās grupas blakus apakšgrupā ietilpst trīs *d* elementu triādes. Pirmo triādi veido *dzzelzs, kobalts un niķelis*, otro triādi — *rutēnijs, rodijs un pallādijs*, bet trešo triādi — *osmijs, irīdijs un platīns*.

Lielākajai daļai aplūkojamās apakšgrupas elementu atoma ārējā elektronu čaulā ir divi elektroni. Visi šīs apakšgrupas elementi ir metāli. Līdz ar ārējiem elektroniem ķīmisko saišu veidošanā piedalās arī priekšpēdējās nepabeigtās elektronu čaulas elektroni. Siem elementiem raksturīgas oksidēšanas pakāpes +2, +3 un +4. Augstākas oksidēšanas pakāpes sastopamas retāk.

Salīdzinot astotās grupas blakus apakšgrupas elementu fizikālās un ķīmiskās īpašības, novēro, ka dzzelzs, kobalts un niķelis, kas atrodas pirmajā lielajā periodā — IV periodā, ir ļoti līdzīgi cits citam un vienlaikus tie stipri atšķiras no elementiem, kas ietilpst divās pārējās triādēs. Tāpēc šos trīs elementus parasti izdala dzzelzs saimē. Pārējos sešus astotās grupas blakus apakšgrupas elementus apvieno ar vienu kopīgu nosaukumu — *platīnmetāli*.

DZELZS SAIME

40. tabulā dotas dažas dzelzs saimes elementu īpašības.

236. Dzelzs. Atrašanās dabā. Dzelzs (*ferrum*) pēc alumīnija ir uz Zemes visplašāk izplatītais metāls — tas veido 4% Zemes garozas masas. Dzelzs sastopama dažādu savienojumu — oksīdu, sulfīdu un silikātu veidā. Dzelzs brīvā veidā sastopama tikai meteoritos.

Dzelzs, kobalta un niķeļa dažas īpašības

	Dzelzs	Kobalts	Niķelis
Atoma rādiuss (nm)	0,126	0,125	0,124
Jonizācijas enerģija			
$E \rightarrow E^+$ (eV)	7,89	7,87	7,63
$E^+ \rightarrow E^{2+}$ (eV)	16,2	17,1	18,15
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$ (eV)	30,6	33,5	35,16
Jona E^{2+} rādiuss (nm)	0,080	0,078	0,074
Jona E^{3+} rādiuss (nm)	0,067	0,064	...
Metāla atomizācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ uz 1 molu atomu)	417,1	428,4	428,9
Blīvums (g/cm ³)	7,87	8,84	8,91
Kušanas temperatūra (°C)	1539	1493	1453
Viršanas temperatūra (°C)	2870	3100	2900
Procesa $E = E^{2+} + 2e^-$ elektroda standartpotenciāls (V)	-0,440	-0,277	-0,250

Pie svarīgākajām dzelzsrūdām pieder *magnētiskā dzelzsrūda* Fe_3O_4 , *sarkanā dzelzsrūda* Fe_2O_3 , *brūnā dzelzsrūda* $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ un *siderīts* $FeCO_3$. Lielos daudzumos sastopams *pirīts* jeb *dzelzs kolčedāns* FeS_2 . Taču to reti izmanto metalurģijā, jo no tā iegūst ļoti zemas kvalitātes čugunu, tāpēc ka tajā ir liels sēra saturs. Bez tam pirītam ir cita svarīga izmantošanas nozare — pirīts ir izejviela sērskābes iegūšanā (sk. 131. §).

Padomju Savienībā dzelzsrūdu atradnes ir Urālos, kur veselus kalnus (piemēram, Magnītnajas, Kačkanaras, Visokajas u. c.) veido ļoti augstas kvalitātes magnētiskā dzelzsrūda. Ne mazāk bagātas iegulas atrodas Krivoirogas rajonā un Kerčas pussalā. Krivoirogas rūdas sastāv galvenokārt no sarkanās dzelzsrūdas, Kerčas rūdas — no brūnās dzelzsrūdas. Lielas dzelzsrūdu iegulas atrodas Kurskas tuvumā, Kolas pussalā, Rietumsibīrijā, Austrumsibīrijā un Tālajos Austrumos. Padomju Savienībā ir vairāk nekā puse no visā pasaulē esošajiem dzelzsrūdu krājumiem.

237. Dzelzs un tās sakausējumu nozīme tehnikā. Metalurģijas attīstība Padomju Savienībā. No visiem metāliem, ko iegūst rūpniecībā, vislielākā nozīme ir dzelzij. Visa mūsdienu tehnika pamatojas uz dzelzs un tās sakausējumu izmantošanu. Par dzelzs svarīgo nozīmi liecina arī tas, ka dzelzs ieguve 15 reizi pārsniedz visu pārējo metālu ieguvi kopumā.

Līdz XIX gadsimtam no dzelzs sakausējumiem bija pazīstami galvenokārt tās sakausējumi ar oglekli — tērauds un čuguns. Taču vēlāk tika radīti jauni dzelzs sakausējumi, kuri satur hromu, niķeli un citus elementus. Tagad dzelzs sakausējumus iedala oglekļa tēraudos, čugunos, leģētajos tēraudos un tēraudos, kuriem ir speciālas īpašības (sk. 241. §).

Tehnikā dzelzs sakausējumus sauc par melnajiem metāliem, bet to ražošanas nozares — par melno metalurģiju.

Dzelzs ieguve sevišķi strauji paplašinājās pagājušajā gadsimtā. XIX gs. sākumā čuguna kopējā ieguve pasaulē bija tikai 0,8 milj. t gadā, bet šī gadsimta beigās tā sasniedza jau 66 milj. t gadā. 1962. gadā kapitālistiskajās valstīs tika izkausēti 176 milj. t čuguna un dzelzs sakausējumu un 245 milj. t tērauda.

Melno metālu kausējumu ieguvē cariskā Krievija stipri atpalika no rūpnieciskā ziņā attīstītajām valstīm. Krievijas metalurģiskā rūpniecība 1913. gadā ražoja tikai 4,2 milj. t čuguna un tikpat daudz tērauda. Pēc pirmā pasaules kara čuguna ražošana krasī samazinājās un 1920. gadā sasniedza tikai 2,7% no čuguna ražošanas 1913. gada apjoma. Melnās metalurģijas atjaunošana, kas norisinājās sevišķi smagos apstākļos, prasīja daudz pūļu un turpinājās ilgāku laiku — tikai 1929. gadā tērauda ieguve sasniedza 1913. gada līmeni.

Padomju iekārtas apstākļos strauja metalurģijas attīstība sākas jau ar pirmajām piecgadēm. Metalurģisko rūpniecību pilnīgi rekonstruēja Padomju Savienības Eiropas daļas dienvidos, kā arī radīja jaunu ogļu un metalurģijas bāzi mūsu zemes austrumu rajonos. Uzcēla lielākās metalurģijas rūpnīcas — Magnitogorskas, Kuzņeckas rūpnīcas u. c. Jau pirmās piecgades beigās čuguna ieguve sasniedza 147% salīdzinājumā ar 1913. gada līmeni. Sasnieguši pirmsrevolūcijas līmeni čuguna kausēšanā 1929. gadā, padomju metalurģi nākamajos astoņos gados palielināja čuguna izlaidi gandrīz 3,5 reizes. Šādam metalurģijas kāpinājumam ASV savā laikā bija nepieciešami 20 gadi, bet Vācijai — 23 gadi.

Metalurģijas attīstību Padomju Savienībā raksturo šādi dati.

Gadi	Ieguve (milj. t)	
	čuguns	tērauds
1949	16,4	23,3
1959	43,0	60,0
1969	81,6	110
1976	105	145

Šādi pieauguma tempi sasniegti, gan ceļot jaunas rūpnīcas, gan intensificējot ražošanu — arvien plašāk izmantojot melnajā metalurģijā dabasgāzi un skābekli.

Pēdējos gados ievērojami augusi arī metalurģijai nepieciešamās rūdas ieguve — apgūtas jaunas dzelzsrūdas atradnes Kazahijā, Sibīrijā un Kurskas magnētiskās anomālijas rajonā. Dzelzsrūdas ieguve 1976. gadā sasniedza 239 milj. t.

238. Dzelzs fizikālās īpašības. Sistēmas *dzelzs-ogleklis* stāvokļa diagramma. XIX gs. 30. gados krievu inženieris P. Anosovs pirmoreiz izmantoja mikroskopu, lai pētītu tērauda struktūru, kā arī lai noskaidrotu, kā mainījusies tērauda struktūra pēc kalšanas un termiskās apstrādes. XIX gs. 60. gados līdzīgus pētījumus sāka izdarīt arī ārzemēs.

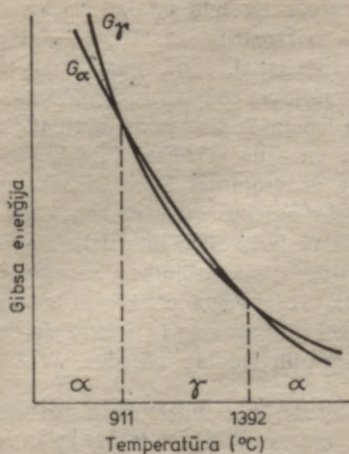
1868. gadā D. Cernovs pirmais norādīja, ka eksistē noteiktas temperatūras («kritiskie punkti»), kas atkarīgas no oglekļa satura tēraudā un kas raksturo tērauda vienas mikrostruktūras pārvēršanos citā mikrostruktūrā. Tādējādi tika likti pamati sistēmas Fe-C stāvokļa diagrammu pētīšanai. 1868. gadu uzskata par *metālmācības* — zinātnes par metālu un sakausējumu uzbūvi un īpašībām — rašanās gadu. Franču pētnieks F. Osmonds sāka izmantot pirometru, kuru tikko bija izgudrojis Le Šateljē, un precizēja «kritisko punktu» vērtības. Viņš aprakstīja to mikrostruktūras izmaiņu raksturu, kuras novērojamas šajos kritiskajos punktos, un deva nosaukumus svarīgākajām dzelzs-oglekļa sakausējumu struktūrām; šos nosaukumus izmanto vēl tagad. Kopš tā laika dažādu valstu zinātnieki veikuši ļoti daudzus darbus, lai izpētītu dzelzs sakausējumus ar oglekli un sistēmas *dzelzs-ogleklis* stāvokļa diagrammas. Šāda veida pētījumus izdara arī tagad. Tajos precizē likņu stāvokli šajās stāvokļa diagrammās sakarā ar to, ka izmanto tirākus metālus un precīzākas, vairāk pilnveidotas metodes.

Dzelzs kušanas temperatūra ir $1539 \pm 5^\circ\text{C}$. Tā veido divas kristāliskās modifikācijas — α -dzelzi un γ -dzelzi. α -dzelzij ir tilpumā centrēts kubisks režģis, γ -dzelzij — skaldnēs centrēts kubisks režģis. α -dzelzs ir termodinamiski stabila divos temperatūru intervālos — temperatūrā, kas zemāka par 911°C , un temperatūrā no 1392°C līdz kušanas temperatūrai. Temperatūru intervālā no 911 līdz 1392°C stabila ir γ -dzelzs. Temperatūru intervālus, kuros stabila ir α -dzelzs un γ -dzelzs, nosaka abu šo modifikāciju Gibbsa enerģijas izmaiņu raksturs, mainoties temperatūrai (166. att.). Temperatūrās, kas zemākas par 911°C un kas augstākas par 1392°C , Gibbsa enerģija α -dzelzij ir mazāka par Gibbsa enerģiju γ -dzelzij, bet temperatūru intervālā $911 \dots 1392^\circ\text{C}$ — lielāka.

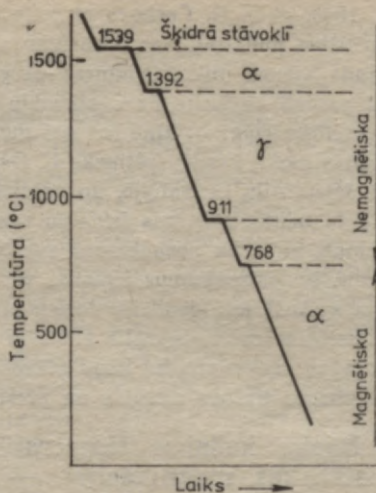
Dzelzs fāzu pārvērtību temperatūras labi redzamas, aplūkojot dzelzs dzesēšanas likni, kurā redzami šīm temperatūrām atbilstoši horizontāli posmi (167. att.). Kā redzams, dzesēšanas liknē vēl bez minētajiem posmiem, kas atbilst norādītajiem punktiem, ir vēl viens horizontāls posms, kas atbilst 768°C temperatūrai. Šī temperatūra saistīta nevis ar izmaiņām režģī, bet ar α -dzelzs magnētisko īpašību izmaiņām. Temperatūrās, kas augstākas par 768°C , dzelzs nav magnētiska, bet temperatūrās, kas zemākas par 768°C , tā ir magnētiska. Nemagnētisko α -dzelzi reizēm sauc par β -dzelzi, bet α -dzelzs modifikāciju, kas ir stabila temperatūrās no 1392°C līdz kušanas temperatūrai, sauc par δ -dzelzi.

Dzelzs ir sudrabains plastisks metāls. Tā viegli pakļaujas kalšanai, velmēšanai un citāda veida mehāniskai apstrādei. Dzelzs mehāniskās īpašības stipri atkarīgas no tās tīrības pakāpes — pat no niecīga citu elementu piemaisījumu satura.

Cietā dzelzī šķīst daudzi elementi, piemēram, tajā šķīst arī ogleklis. Oglekļa šķīdība dzelzī stipri atkarīga no dzelzs kristāliskās modifikācijas un no temperatūras. α -dzelzī ogleklis šķīst ļoti niecīgos daudzumos, turpretī γ -dzelzī tas šķīst daudz labāk. Oglekļa šķīdums γ -dzelzī ir termodinamiski stabils daudz plašākā temperatūru intervālā nekā tīra γ -dzelzs. Oglekļa cieta



166. att. Gibbsa enerģijas atkarība no temperatūras α -dzelzij (G_α) un γ -dzelzij (G_γ).



167. att. Dzelzs dzesēšanas likne.

Šķīdumu α -dzelzī sauc par *ferītu*, bet oglekļa cieto šķīdumu γ -dzelzī — par *austenītu*.

Ja dzelzī ir 6,67% (pēc masas) oglekļa, tad tās sastāvs atbilst ķīmiskajam savienojumam — *dzelzs karbidam* jeb *cementītam* Fe_3C . Sai vielai ir sarežģīta kristāliskā struktūra un tai raksturīga liela cietība (tā tuva dimanta cietībai) un trauslums. Ja temperatūra sasniedz aptuveni 1600°C, cementīts kūst*.

Ferīta un austenīta mehāniskās īpašības atkarīgas no tā, cik daudz tajos oglekļa. Taču neatkarīgi no oglekļa koncentrācijas ferīts un austenīts ir mazāk cieti nekā cementīts, bet pārspēj cementītu plastiskuma ziņā.

Sistēmas *dzelzs-ogleklis* stāvokļa diagrammai, kas rada priekšstatu par dzelzs-oglekļa sakausējumu uzbūvi, ir ļoti liela nozīme. Izmantojot šo diagrammu, var noskaidrot, kāda sakarība ir starp tēraudu un čugunu īpašībām un oglekļa saturu tajos un kā šīs īpašības ietekmē šo materiālu termiskā apstrāde. Uz šo diagrammu pamatojas, izraugoties dzelzs-oglekļa sakausējumus, kuriem piemīt vēlamās īpašības. 168. attēlā parādīta sistēmas *dzelzs-ogleklis* stāvokļa diagrammas daļa, kura atbilst oglekļa koncentrācijai no 0 līdz 6,67% jeb, kas ir tas pats, no tīras dzelzs līdz dzelzs kar-

* Cementīts nav termodinamiski stabils visos apstākļos, kas atbilst sistēmas Fe-C stāvokļa diagrammai. Tomēr cementīta sadalīšanās process, kurā izdalās grafiņš, vairumā gadījumu norisinās tik lēni, ka tas praktiski vispār nenotiek. Grafiņš izdalās tikai, čugunam veidojoties noteiktos apstākļos (sk. 654. lpp.).

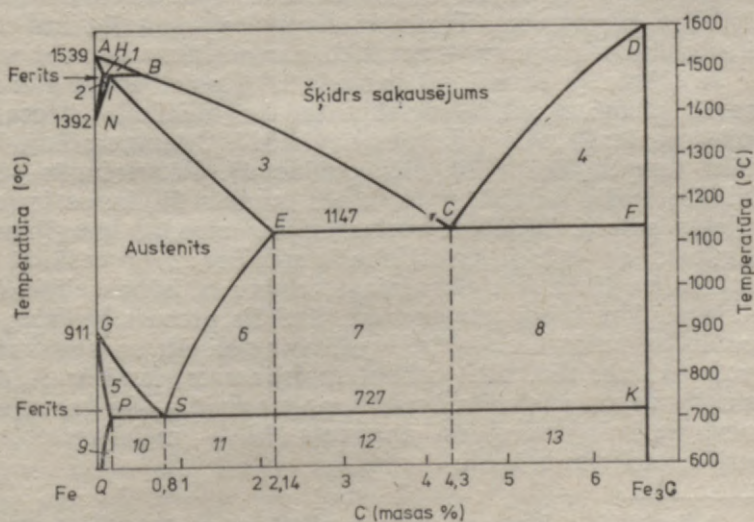
bīdam Fe_3C . Tā ir diagrammas pati svarīgākā daļa, jo praktiski visvairāk izmanto tieši tādus dzelzs sakausējumus, kuros ir ne vairāk par 5% oglekļa.

Sistēmas Fe-C stāvokļa diagramma ir sarežģītāka nekā XVI nodaļā apskatītās metālisko sistēmu stāvokļa diagrammas. Tomēr visi tās punkti, visas līknes un apgabali ir līdzīgi tiem, kas apskatīti 195. paragrāfā. Sistēmas Fe-C stāvokļa diagrammas īpatnības nosaka jau iepriekš minētie apstākļi — eksistē divas kristāliskās dzelzs modifikācijas, abas šīs modifikācijas var veidot ar oglekli cietos šķīdumos, dzelzs var reaģēt ar oglekli, veidojot cementītu.

Pa kreisi esošā diagrammas ass atbilst tīrai dzelzij, bet ass, kas atrodas pa labi, — dzelzs karbīdam Fe_3C (cementītam). Punkti *A* un *D* parāda dzelzs un dzelzs karbīda kušanas temperatūru, bet punkti *G* un *N* — temperatūras, kurās notiek α -dzelzs un γ -dzelzs savstarpējās pārvērtības.

Līkne *ABCD* ir šķidro sakausējumu kristalizēšanās sākuma līkne, līkne *AHIECF* ir cieto sakausējumu kušanas sākuma līkne. Visas līknes, kas atrodas zemāk par līkni *AHIECF*, atbilst līdzsvaram starp cietajām fāzēm.

Apgabals, kas atrodas virs līknes *ABCD*, atbilst šķīdram sakausējumam. Apgabali, kas piekļaujas pa kreisi esošajai vertikālei, atbilst oglekļa cietajam šķīdumam dzelzī — līkne *AHN* ierobežo apgabalu, kas atbilst oglekļa cietajam šķīdumam α -dzelzī augstās temperatūrās (augsttemperatūras ferīta apgabals), līkne *NIEG* ierobežo apgabalu, kas atbilst oglekļa cietajam šķīdumam



168. att. Sistēmas dzelzs-ogleklis stāvokļa diagramma.

γ -dzelzī (austenīta apgabals), līkne *GPQ* ierobežo apgabalu, kas atbilst oglekļa cietajam šķīdumam α -dzelzī zemās temperatūrās (zemas temperatūras ferīta apgabals). Minētajiem apgabaliem atbilst homogēnas sistēmas — gan kausējuma, gan cieto šķīdumu struktūra ir homogēna katrā no šīm fāzēm.

Pārējie diagrammas apgabali atbilst heterogēnām sistēmām — divu fāzu kristālu maisījumiem vai kristālu un kausējuma maisījumam.

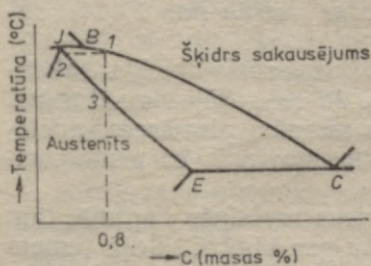
Iepazīsimies ar svarīgākajām pārvērtībām, kas norisinās, lēni atdziestot dažāda sastāva kausējumiem. Tādējādi var noskaidrot, kādi sakausējumi atbilst diagrammas heterogēno sistēmu apgabaliem.

Pieņemsim, ka dots kausējums, kurā ir 0,8% oglekļa. Šī kausējuma kristalizācija sākas punktā *I* (169. att.). Kausējumam atdziestot līdz temperatūrai, kas atbilst šim punktam, sāk izdalīties austenīta kristāli; to sastāvs atbilst punktam 2. Vienlaikus kausējums kļūst bagātāks ar oglekli un tā sastāvs mainās pa līkni *BC*. Kristālu sastāvs kristalizācijas procesā mainās pa līkni *IE*. Kad kristālu sastāvs sasniedz punktu 3, kristalizācija izbeidzas. Tāpat kā vienmēr, kad veidojas cietais šķīdums, vienlaikus notiek difūzija cietajā fāzē. Tā rezultātā, lēni atdziestot, visu kristālu sastāvs kļūst vienāds.

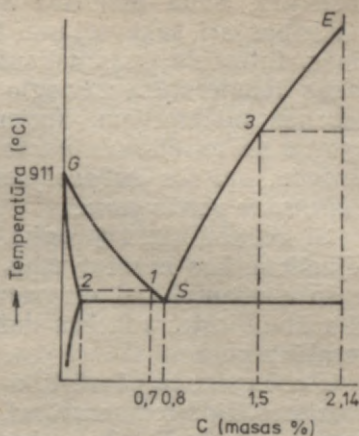
Izveidojies austenīts turpina atdzist bez jebkādam izmaiņām līdz punktam *S* (sk. 168. att.). Šis punkts (temperatūra 727°C) parāda austenīta stabilā stāvokļa minimālo temperatūru. 727°C temperatūrā notiek austenīta eitektoidā sabrukšana*. Izveidojies eitektoids sastāv no sīkām ferīta un cementīta plāksnītēm, kas izvietojušās pārmaiņus. Ja tā lūzumu apskata mikroskopā, tas atgādina perlamutru. Tāpēc šī struktūra — ferīta un cementīta eitektoidais maisījums — nosaukts par *perlītu*.

Ja sākotnējā kausējumā ir nevis 0,8% oglekļa, bet gan nedaudz mazāk, piemēram, 0,7% oglekļa, tad kristalizācijas procesā izveidojies austenīts sāk sadalīties nevis 727°C temperatūrā, bet augstākā temperatūrā (170. att., punkts *I*). Pārvēršanās sākas, izdaloties ferīta kristāliem (170. att., punkts 2), kuros ir ļoti mazs oglekļa saturs. Tādējādi austenīts, kas atrodas kausējumā, kļūst bagātāks ar oglekli un tālākajā atdzišanas procesā tā sastāvs mainās pa līkni *GS*. Sasniedzot punktu *S*, sākas eitektoidā pārvēršanās konstantā temperatūrā. Kad šis process beidzies, tērauds sastāv no ferīta un perlīta. No tā var secināt, ka apgabals 3 diagrammā (sk. 168. att.) atbilst maisījumam, kurā ir šķīdrais sakausējums un austenīta kristāli, apgabals 5 — ferīta un austenīta kristālu maisījumam un apgabals 10 — maisījumam, kurā ir perlīts un ferīta kristāli.

* *Eitektoidā sabrukšana*, kuras rezultātā rodas *eitektoids*, ir tāds process, kas analogs eitektikas kristalizācijai. Taču atšķirība ir tā, ka eitektika veidojas no kausējuma, t. i., no šķīdri šķīduma, bet eitektoids — no cieta šķīduma.



169. att. Sistēmas dzelzs-ogleklis stāvokļa diagrammas daļa.



170. att. Sistēmas dzelzs-ogleklis stāvokļa diagrammas daļa.

Ja sākotnējā kausējumā ir vairāk nekā 0,8% oglekļa (bet mazāk nekā 2,14%), piemēram, 1,5%, tad austenīta sadalīšanās sākas ar cementīta izdalīšanos (170. att., punkts 3). Izdaloties cementītam Fe_3C — fāzei, kas bagāta ar oglekli, kausējumā palikušais austenīts kļūst bagātāks ar dzelzi, tā ka tālākajā atdzišanas procesā tā sastāvs mainās pa likni ES . Punktā S sākas perlīta izdalīšanās. Tā rezultātā iegūst tēraudu, kas sastāv no cementīta un perlīta. Tādējādi apgabals 6 diagrammā (sk. 168. att.) atbilst cementīta un austenīta kristālu maisījumam, bet apgabals 11 — maisījumam, kurā ir perlīts un cementīta kristāli.

Apskatīsim tādus sakausējumus, kuri satur vairāk nekā 2,14% oglekļa. Šajā gadījumā primārā kristalizācija izbeidzas ar eitektisku pārvērtību 1147°C temperatūrā, kad no kausējuma, kurā ir 4,3% oglekļa (168. att., punkts C), izdalās eitektiskais austenīta un cementīta sakausējums. Ja apskata eitektiskā sastāva kausējumu (4,3% C), tad konstatē, ka kristalizācija sākas un beidzas vienā un tai pašā temperatūrā (1147°C). Sakausējumiem, kas satur mazāk par 4,3% oglekļa (bet vairāk par 2,14%), pirms eitektikas izveidošanās vispirms izdalās austenīts. Ja oglekļa saturs pārsniedz 4,3%, kristalizācija sākas, izdaloties cementītam, bet, diagrammā sasniedzot punktu C , novērojama arī eitektikas veidošanās. Tādējādi, kristalizējoties šķidriem sakausējumiem, kuri satur vairāk par 2,14% oglekļa, vispirms izveidojas tāda struktūra, kas sastāv tikai no eitektikas vai no eitektikas, kurā ir austenīta vai cementīta kristāli.

Turpretī, kā norādīts iepriekš, kristalizējoties šķidriem sakausējumiem, kuros ir mazāk par 2,14% oglekļa, vispirms izveidojas

austenīts. Šāda atšķirība struktūrā augstās temperatūrās rada atšķirības arī sakausējumu tehnoloģiskajās un mehāniskajās īpašībās. Eitektika padara kausējumus nekaļamus, bet tās zemā kušanas temperatūra atvieglo tādu sakausējumu izmantošanu par liešanas materiāliem, kuriem ir augsts oglekļa saturs. *Dzelzs-oglekļa sakausējumus, kuros ir mazāk par 2,14% oglekļa, sauc par tēraudu, bet tos sakausējumus, kas satur vairāk par 2,14% oglekļa, sauc par čugunu.*

Sī robeža (2,14% oglekļa) attiecas uz dzelzs-oglekļa sakausējumiem, kas nesatur citus elementus. Ja sakausējums satur vēl trešo elementu, tad diagrammas veids mainās, piemēram, austenīta stabilitātes robežas dažos gadījumos novirzās uz zemo temperatūru pusi.

Pabeigsim to pārvērtību apskatu, kuras norisinās čugunā, tam atdziestot līdz temperatūrai, kas zemāka par 1147°C. Šajā temperatūrā oglekļa šķīdība γ -dzelzī ir maksimāla. Tāpēc primārās kristalizācijas izbeigšanās momentā čugunā esošais austenīts ir visbagātāks ar oglekli (2,14%). Čugunam atdziestot zemāk par šo temperatūru, oglekļa šķīdība austenītā samazinās (168. att., likne ES) un ogleklis izdalās no tā, parasti pārvēršoties cementītā. Sasniedzot 727°C temperatūru, viss atlikušais austenīts (arī eitektikas sastāvā ietilpstošais) pārvēršas par perlītu. No tā var secināt, ka apgabalam 7 atbilst maisījums, kurā ir eitektika un austenīta un cementīta kristāli; cementīts izveidojies, austenītam sadaloties, bet apgabalam 8 atbilst maisījums, kurā ir eitektika un cementīta kristāli. Tā kā temperatūrās, kas zemākas par 727°C, eitektikas austenīts pārvēršas perlītā, tad apgabaliem 12 un 13, tāpat kā apgabalam 11, atbilst perlīta un cementīta maisījums. Tomēr sakausējumi, kas atbilst tam vai citam apgabalam, pēc struktūras nedaudz atšķiras. Šī atšķirība izskaidrojama tādejādi, ka apgabalam 13 atbilstošajā sakausējumā cementīts rodas primārās kristalizācijas procesā, bet apgabalam 12 atbilstošajā sakausējumā tas rodas, sadaloties austenītam. Tātad temperatūrās, kas zemākas par 727°C, čuguns sastāv no cementīta un perlīta. Kā noskaidrosim tālāk (sk. 241. §), dažos gadījumos čugunam var būt arī cita struktūra.

Iepazīstoties ar pārvērtībām, kas norisinās, atdziestot dažāda sastāva kausējumus, noskaidrojām, kādi sakausējumi atbilst dažādiem diagrammas apgabaliem. Taču mēs neapskatījām visus diagrammas apgabalus. Izmantojot tādu pašu metodi kā iepriekš, var uzzināt, kādi sakausējumi atbilst pārējiem diagrammas apgabaliem: apgabalam 1 atbilst šķidrā kausējuma un augsttemperatūras ferīta kristālu maisījums, apgabalam 2 — augsttemperatūras ferīta un austenīta kristālu maisījums, apgabalam 4 — šķidra sakausējuma un cementīta kristālu maisījums, apgabalam 9 — ferīta un cementīta kristālu maisījums.

239. Čuguna un tērauda ražošana. Dzelzij bija rūpnieciska nozīme jau pirms mūsu ēras. Senatnē dzelzi ieguva pavadros, izmantojot par kurināmo kokogles.

Sādā veidā iegūtā dzelzs bija mikstā, plastiskā stāvoklī. No šādas dzelzs atdālija sārņus, poraino dzelzi kaļot ar veseri.

Attīstoties dzelzs ražošanas tehnoloģijai, pakāpeniski paaugstinājās temperatūra, kurā procesu realizēja. Metālu un sārņus izkausēja; līdz ar to kļuva iespējams tos pilnīgāk atdalīt vienu no otra. Taču vienlaikus metālā paaugstinājās oglekļa un citu piemaisījumu saturs, un metāls kļuva trausls un nekāļams. Tā ieguva čugunu.

Vēlāk iemācījās čugunu pārstrādāt. Dzelzs ieguve no rūdas izveidojās par divstadiju procesu. Principā šāds process saglabājies līdz mūsdienām. Tagad tērauda ieguves process sastāv no domnas procesa, kura norises gaitā no rūdas iegūst čugunu, un no tērauda kausēšanas procesa, kurā čugunu pārstrādā, lai samazinātu tajā oglekļa un citu piemaisījumu daudzumu.

Modernās metalurģiskās rūpniecības augstais līmenis pamatojas uz teorētiskajiem pētījumiem un atklājumiem, kas veikti dažādās valstīs, kā arī uz bagātu praktisko pieredzi. Šī progresa radīšanā liela nozīme ir krievu zinātniekiem un padomju zinātniekiem. Tā, piemēram, lejamā tērauda ražošanas teorijas pamatlicējs bija P. Anosovs. Akadēmiķi A. Baikovs, M. Pavlovs un I. Bardins ir svarīgāko teorētisko darbu autori, kuri veltīti čuguna ieguvei un tērauda kausēšanai.

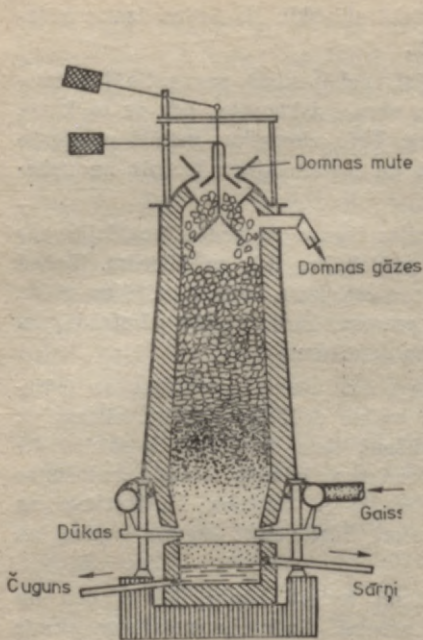
Pēdējos gados mūsu valstī izstrādāti un ieviesti rūpniecībā čuguna un tērauda kausēšanas jauni tehnoloģiskie procesi. Padomju metalurģi pirmie domnu procesā plaši izmantoja dabasgāzi. Mūsu valstī agrāk nekā ASV sāka darbu modernas domnas, kuru tilpums 1300 m³, bet tagad darbojas domnas, kuru tilpums 5000 m³.

Padomju Savienība vēsturiski īsā laika posmā melno metālu ražošanā ieguvusi otro vietu pasaulē.

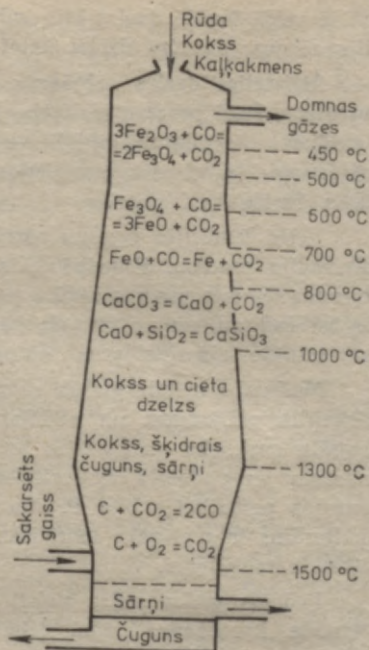
Čugunu kausē milzīgās domnās, kas sasniedz 30 m augstumu un no iekšpuses izklātas ar ugunsizturīgiem ķieģeļiem; šādu domnu iekšējais diametrs ir aptuveni 12 m.

Domnas šķērsriezums shematiski parādīts 171. attēlā. Domnas augšdaļu sauc par *šahtu*, bet tās augšējo atveri — par *domnas muti*. Domnas muti noslēdz kustīga piltuve — *aizvars*. Pati platākā domnas daļa ir *izplētne*, bet apakšējā daļa — *pavards*. Caur speciālām pavarda atverēm — *dūkām (furmām)* pūš karstu gaisu vai skābekli.

Domnā vispirms iepilda koksu, bet pēc tam tajā pa kārtām liek aglomerātu un koksu. Aglomerāts ir noteiktā veidā sagatavota rūda, kas saķepināta kopā ar kušņiem (sk. tālāk). Degšanu un čuguna kausēšanai nepieciešamo temperatūru uztur, pavardā pūšot sakarsētu gaisu vai skābekli. Gaisu vai skābekli pievada pa cauruli, kas domnas apakšējā daļā riņķa veidā novietota visapkārt domnai, bet no tās pa izliektām caurulēm caur dūkām ievada pavardā. Pavardā ogles sadeg, veidojot CO₂, kas domnā ceļas uz augšu un, plūstot cauri nokaitētajiem koksa slāņiem, reaģē ar koksu un veido CO. Oglekļa(II) oksīds arī reducē lielāko daļu rūdas, pārvēršoties no jauna par oglekļa(IV) oksīdu.

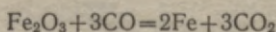


171. att. Domnas uzbūves shēma.



172. att. Domnas dažādās daļās notiekošo ķīmisko reakciju shēma.

Rūdas reducēšanas process galvenokārt norisinās domnas šah-tas augšējā daļā. To var izteikt ar šādu summāru vienādojumu:



172. attēlā procesa atsevišķas stadijas parādītas reakciju vie-nādojumu veidā.

Tukšo iezi rūdā veido galvenokārt silīcija dioksīds SiO_2 . Tā ir grūti kūstoša viela. Lai pārvērstu grūti kūstošos piemaisījumus vieglāk kūstošos savienojumos, rūdai pievieno kušņus. Parasti par kušņiem izmanto kalcija karbonātu CaCO_3 . Tam reaģējot ar SiO_2 , veidojas CaSiO_3 , kas viegli izdalās sārņu veidā.

Reducējot rūdu, dzelzi iegūst cietā stāvoklī. Dzelzs pakāpe-niski domnā pārvietojas uz leju un nonāk domnas karstākajā daļā — izplētnē, kur dzelzi izšķīst ogleklis. Tādējādi izveidojas čuguns. Čuguns kūst un satek pavarda apakšējā daļā, bet šķidrie sārņi sakrājas virs čuguna slāņa, aizsargājot to no oksidēšanās. Čugunu un sārņus periodiski izvada pa īpašām atverēm, kas starp-laikos aizmūrētas ar māliem.

Gāzēs, kas izplūst no domnas, ir līdz 25% oglekļa(II) oksīda. Tās sadedzina īpašos aparātos — *kauperos*, kas paredzēti domnā ievadāmā gaisa iepriekšējai sakarsēšanai.

Domna darbojas nepārtraukti. Līdzko rūdas un koksa virsējie slāņi pārvietojušies zemāk, to vietā domnā iepilda rūdas un koksa jaunas porcijas. Rūdas un koksa maisījumu ar celtni nogādā līdz domnas augšējai platformai un ievieto čuguna piltuvē, kas apakšā noslēgta ar aizvaru. Nolaižot aizvaru uz leju, maisījums nonāk šahtā. Domnas darbība turpinās vairākus gadus, kamēr vien krāsnij nav nepieciešams kapitālremonts.

Čuguna kausēšanas procesu var paātrināt, domnā ievadot skābekli. Ja domnā ievada ar skābekli bagātinātu gaisu, tā iepriekšēja sakarsēšana nav nepieciešama. Līdz ar to nav arī nepieciešamības izmantot kauperus, kas ir sarežģītas lielu izmēru iekārtas, un viss metalurģiskais process stipri vienkāršojas. Vienlaikus stipri paaugstinās domnas ražīgums un samazinās kurināmā patēriņš. Domna, kurā izmanto skābekļa pūsmu, ražo 1,5 reizes vairāk metāla nekā domna, kurā izmanto gaisa pūsmu, kā arī koksa patēriņš šajā gadījumā samazinās par 25%.

Moderna domna ir augstražīgs lieljaudas agregāts. Tajā pārstrādā milzīgus daudzumus izejmateriālu. Domnā, kuras tilpums 2000 m³, diennaktī patērē aptuveni 7000 t aglomerāta un 2000 t koksa, iegūstot 4000 t čuguna. Citiem vārdiem, liela domna ik minūti ražo aptuveni 2,5 t čuguna.

Čugunu pārstrādā tēraudā pēc vairākām metodēm. Tās pamatojas uz čugunā esošā oglekļa un piemaisījumu oksidēšanu un šajā procesā izveidojušos oksīdu izdalīšanu gāzu vai sārņu veidā. Padomju Savienībā lielāko daļu čuguna pārstrādā tēraudā pēc Martena metodes.

Martena metodi, kuru izstrādājis franču inženieris P. Martens, realizē reģeneratīvā liesmu krāsnī. Tajā ievieto čugunu, kā arī tērauda lūžņus, kurus nepieciešams pārkausēt, un zināmu daudzumu rūdas. Martenkrāsnī ievada iepriekš sakarsētu gaisu un kurināmo (gāzes vai izsmidzināta šķidrums veidā). Kurināmajam sadegot, izveidojas liesma, kuras temperatūra ir 1800...1900 °C. Metāls un rūda kūst, un kausējumā ievada piedevas, kas nepieciešamas noteikta sastāva tērauda iegūšanai. Piemaisījumu izdedzināšanā galvenokārt piedalās gaisa skābeklis.

Nelielu daudzumu tērauda iegūst konverteros. Šo metodi sauc par konvertera metodi jeb tās izgudrotāja vārdā par Besemera metodi. Tērauda ieguvē pēc šīs metodes izkausētam čugunam pūš cauri gaisu (gaiscaurpūte). Tad ogleklis un piemaisījumi sadeg un gāzu veidā tiek aizvadīti prom vai arī tie pāriet sārņos. Besemera konverters ir bumbierveida trauks, kuru var pagriezt ap horizontālo asi. Čuguna ieliešana konverterā un gatavā tērauda izliešana no tā notiek, konverteram atrodoties horizontālā stāvoklī, bet gaiscaurpūte, — tam atrodoties vertikālā stāvoklī.

Konvertera metodei salīdzinājumā ar Martena metodi ir vairāki trūkumi. Pēc Besemera metodes iegūtā tērauda kvalitāte ir zemāka nekā pēc Martena metodes iegūtā tērauda kvalitāte. Tas izskaidrojams tādējādi, ka gaiscaurpūtes

procesā metālā izšķīst samērā liels daudzums slāpekļa. Tāpēc Besemera tēraudam raksturīga novecošanās — ar laiku šis tērauds zaudē plastiskumu, palielinās tā trauslums. Besemera procesā iegūtajam tēraudam ir augstāka kvalitāte, ja konverterā gaisa pūsmas vietā izmanto skābekļa pūsmu.

Tērauda rūpnieciskās ieguves vairāk pilnveidota metode ir kausēšana elektriskajās krāsnīs. Tagad pēc šīs metodes kausē lielāko daļu speciālo tēraudu šķirņu. Elektriskajās krāsnīs iespējams ātri sasniegt vajadzīgo temperatūru un to precīzi regulēt. Tajās var radīt oksidējošu, reducējošu vai neitrālu atmosfēru. Tāpēc tajās iegūst tēraudu, kurā ir vismazāk kaitīgo piemaisījumu, kā arī ar lielu precizitāti var nodrošināt vēlāmā sastāva tērauda iegūšanu.

Visos tērauda kausēšanas procesos iegūtajā šķidrā tēraudā nelielos daudzumos (līdz 0,1%) ir izšķīdis skābeklis. Tēraudam kristalizējoties, skābeklis reagē ar izšķīdušo oglekli un veido oglekļa (II) oksīdu. Šī gāze (un arī dažas citas šķidrā tēraudā izšķīdušās gāzes) izdalās no tērauda, veidojot pūslīšus. Turklāt uz tērauda graudu virsmas izdalās dzelzs oksīdi un piemaisījumu veidā esošo metālu oksīdi. Tā rezultātā pasliktinās tērauda mehāniskās īpašības.

Tāpēc tērauda kausēšanas procesu parasti pabeidz ar *dezoksidāciju* — ar šķidrā tēraudā izšķīdušā skābekļa daudzuma samazināšanu. Ir vairākas tērauda dezoksidācijas metodes. Visbiežāk tēraudam pievieno tādu elementu nelielas piedevas, kuri aktīvi savienojas ar skābekli. Parasti par dezoksidantiem izmanto mangānu, silīciju, alumīniju vai titānu. Dezoksidācijas procesā izveidojas šo elementu oksīdi, un tie pāriet sārņos.

Labi dezoksidēts tērauds sacietē mierīgi, neizdaloties gāzēm. Tāpēc šādu tēraudu sauc par *mierīgo tēraudu*. Sacietējot tēraudam, kas nav dezoksidēts vai ir dezoksidēts tikai daļēji, no tā izdalās gāzes un tērauds it kā verd; šādu tēraudu sauc par *verdošo tēraudu*. Mierīgajam tēraudam ir labāka kvalitāte nekā verdošajam tēraudam. Taču verdošais tērauds ir lētāks un tas arī ir izmantojams.

Izkausēto tēraudu ievada lejamkausā un izlej metāla veidnēs — *kokilēs* vai arī aizvada uz nepārtraukto liešanu. Pēc sacietēšanas tērauds ir lietņu veidā.

Tēraudam kristalizējoties, samazinās tā tilpums. Tāpēc lietņa augšējā daļā, kas sacietē pēdējā, izveidojas tukšums — tā sauktais rukuma dobums. Lietņa daļā, kas atrodas zem rukuma dobuma, tērauda struktūra ir irdena. Lietņos, kas iegūti no verdošā tērauda, rukuma dobums neveidojas, taču visā to tilpumā ir liels daudzums pūslīšu. Lietņiem piemīt arī citi defekti, piemēram, ķīmiskā sastāva nevienbīgums. Tas rodas tādēļ, ka kristāli, kas izveidojas vispirms, satur minimālu daudzumu piemaisījumu, bet tajās tērauda porcijās, kuras kristalizējas pēdējās, ir ļoti liels piemaisījumu daudzums. Piemaisījumu veidā esošo atomu difūzija, kuras rezultātā to koncentrācijas varētu izlīdzināties, nepaspēj notikt, jo lietnis atdziest strauji.

Lai novērstu lietņos esošos defektus, lielāko daļu (~90%) izkausētā tērauda apstrādā, izmantojot spiedienu. Tādējādi panāk, ka tērauda struktūra kļūst viendabīgāka; līdz ar to uzlabojas tērauda mehāniskās īpašības.

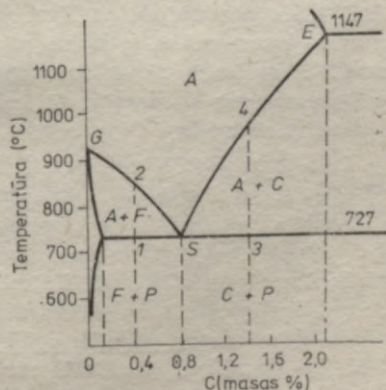
Tērauda apstrādi spiediena iedarbībā realizē dažādos procesos — velmēšanā, vilkšanā, presēšanā un citos procesos. Svarīgākais no minētajiem apstrādes veidiem ir velmēšana. Lietņi, kas nonāk metalurģiskās rūpnīcas velmēšanas cehā, tiek sakarsēti līdz 1000...1300 °C temperatūrai. Šajā temperatūrā tērauds iegūst austenīta struktūru un tā plastiskums stipri palielinās. Sakarsētie lietņi nonāk uz velmēšanas stāva, kuru veido vesels mašīnu komplekss; to uzdevums ir deformēt metālu rotējošo veltņu iedarbībā. Starp veltņiem esošais lietnis tiek saspīests. Šajā procesā sagataves biezums samazinās, bet garums palielinās; šāda operācija atkārtojas daudzas reizes. Dažādos velmēšanas stāvos iespējams iegūt dažādu produkciju — loksnes, caurules, sliedes, sijas, kā arī sarežģītākas formas izstrādājumus, piemēram, dzelzceļa vagonu riteņus. Daļu tērauda velmē, lai iegūtu nevis gatavu produkciju, bet gan pusfabrikātu (loksnes, stieņus u. c.). Tādu pusfabrikātu tālāk apstrādā pēc citām metodēm. Karstvelmētais tērauds ir tāds materiāls, ko visvairāk izmanto mašīnu, darbgaldu, celtniecībā nepieciešamo metāla konstrukciju, kā arī plaša patēriņa priekšmetu ražošanā.

240. Tērauda termiskā apstrāde. Par tērauda termisko (siltuma) apstrādi sauc tā struktūras maiņu un tātad arī īpašību maiņu, ko panāk, sakarsējot tēraudu līdz noteiktai temperatūrai, izturot to šajā temperatūrā un atdzesējot ar noteiktu ātrumu. Tērauda termiskā apstrāde ir svarīgākā operācija tērauda ražošanas tehnoloģijā; tā var ļoti stipri izmainīt tērauda īpašības. Termiskai apstrādei pakļauj gan gatavus izstrādājumus, galvenokārt instrumentus un mašīnu detaļas, gan arī pusfabrikātus, piemēram, lējumus, velmējumus.

Izmanto dažādus termiskās apstrādes veidus, kuri piešķir tēraudam dažādas īpašības. Svarīgākie no tiem ir rūdīšana un atlaidināšana.

Rūdīšanu realizē, sakarsējot tēraudu līdz temperatūrai, kas tikai nelielaudz pārsniedz temperatūru, kurā perlitis pārvēršas austenītā, izturot to šajā temperatūrā un strauji atdzesējot. Rūdīšana piešķir tēraudam cietību un izturību, taču vienlaikus padara to arī trauslu. Tāpēc rūdītu tēraudu pakļauj vēl vienai operācijai — atlaidināšanai. Atlaidināšanas procesā tēraudu sakarsē līdz temperatūrai, kurā vēl nenotiek pārvēršanās austenītā, iztur šajā temperatūrā un samērā lēni atdzesē. Atlaidināšana ir termiskās apstrādes pēdējā operācija. Ja rūdīšanu un atlaidināšanu realizē noteiktā režīmā, tērauds iegūst nepieciešamās mehāniskās īpašības.

Kādi procesi norisinās tērauda rūdīšanā un atlaidināšanā? Lai atbildētu uz šo jautājumu, jāatceras sistēmas Fe-C stāvokļa diagramma. 173. attēlā parādīta šīs diagrammas daļa, kas atbilst oglekļa saturam līdz 2,14% un



173. att. Sistēmas dzelzs-ogleklis stāvokļa diagrammas daļa:

A — austenīts; F — ferīts; C — cements; P — perlitis.

temperatūrai līdz 1147 °C. Karsējot eitektoīdā sastāva (0,8% oglekļa) tēraudu, perlīts 727 °C temperatūrā pārvēršas austenītā. Karsējot tēraudu, kurā ir mazāk oglekļa, piemēram, 0,4% (šāda tērauda struktūra sastāv no perlīta un ferīta), 727 °C temperatūrā perlīts pārvēršas austenītā, kurā ir 0,8% oglekļa (173. att., punkts 1), bet, turpinot karsēšanu, ferīts pakāpeniski izšķīst austenītā; pie tam oglekļa saturs austenītā samazinās atbilstoši liknei SG. Sasniedzot punktu 2, ferīts izzūd, bet oglekļa koncentrācija austenītā kļūst vienāda ar tā kopējo saturu tēraudā.

Analogas pārvērtības noris tēraudā, kurā ir lielāks oglekļa saturs, piemēram, 1,4% oglekļa. Tāds tērauds sastāv no perlīta un cementīta. 727 °C temperatūrā perlīts pārvēršas austenītā, kurā ir 0,8% oglekļa (173. att., punkts 3), bet, turpinot karsēšanu, cementīts šķīst austenītā. Sasniedzot punktu 4, cementīts izzūd, bet oglekļa saturs austenītā kļūst vienāds ar 1,4%.

Tādējādi rūdīšanas pirmajā posmā — karsēšanā tērauds pāriet austenīta stāvoklī. Atomu difūzija cietā ķermenī pat augstās temperatūrās nenoris momentāni. Lai pārvēršanās notiktu pilnīgi, tēraudu zināmu laiku iztur temperatūrā, kas nedaudz pārsniedz atbilstošo temperatūru — punktu uz liknes GS vai SE.

Procesi, kas norisinās, austenītu lēni atdzesējot, ir pretēji tikko aplūkotojiem procesiem. Turpretī, ja austenītu atdzesē strauji, tie procesi, kas saistīti ar oglekļa un dzelzs atomu difūziju, nepaspēj norisināties. Tāpēc tērauds atrodas nelīdzsvarotā stāvoklī.

Atdzesējot austenīts kļūst par termodinamiski nestabilu fāzi; ja temperatūra zemāka par 727 °C, termodinamiski stabils ir perlīts vai perlīts, kurā pārākumā ir ferīts vai cementīts. Jo lielāka ir pārdzese, jo lielāka ir austenīta un perlīta Gibbsa enerģiju starpība, kas stimulē šo pārvēršanos. Vienlaikus, jo lielāka ir pārdzese (t. i., jo zemāka temperatūra), jo lēnāk norisinās atomu difūzija. Šo vienlaikus notiekošo pretējo procesu rezultātā austenīts pārvēršas perlītā ar maksimālu ātrumu tad, ja ir neliela pārdzese, t. i., ja temperatūra lēni pazeminās. Ja ir liela pārdzese, temperatūrai strauji pazeminoties, difūzijas procesu ātrums tuvojas nullei un austenīta pārvēršanās perlītā kļūst neiespējama. Tomēr dzelzs kristālrežģis pārkārtojas, pastāvot jebkuram dzesēšanas ātrumam, tāpēc, temperatūrai pazeminoties, γ -dzelzs pārvēršas α -dzelzī. Tātad tērauda rūdīšanas pamatā ir austenīta pārvēršanās pārsātinātā oglekļa cietajā šķīdumā α -dzelzī. Šo fāzi sauc par *martensitu*, tā ir termodinamiski nestabila un stāvokļa diagrammā to neparāda.

Līdzsvara stāvoklī oglekļa šķīdība α -dzelzī 20 °C temperatūrā nepārsniedz 0,0025%, turpretī martensītā ir tikpat daudz oglekļa, cik sākotnējā austenītā. Sakausējumam pārvēršoties martensītā, nenotiek oglekļa pārkārtošanās difūzijas procesā, t. i., oglekļa un dzelzs atomu pārvietošanās šajā procesā nepārsniedz starpatomu attālumus. Kubiskais skaldnēs centrētais γ -dzelzs režģis šajā procesā tikai pārkārtojas kubiskā tilpumā centrētā režģī (α -dzelzī). Taču, jaunizveidotajā režģī saglabājoties oglekļa atomiem, režģis tiek izkropļots jeb, precīzāk, tas pārvēršas tetragonālā režģī, kura asu attiecība ļoti maz atšķiras no viena. Ja oglekļa saturs tēraudā pārsniedz 0,5%, tad daļa austenīta nepārvēršas un saglabājas rūditājā tēraudā.

Martensītam piemīt liela cietība, kas pieaug, palielinoties oglekļa saturam. Tā cietību nosaka ļoti sīkas struktūras neviendabīgums, kas traucē dislokāciju

pārvietošanos. Vienlaikus lielo iekšējo spriegumu dēļ (tie rodas, martensītam veidojoties) martensīts ir trausls. Tāpēc rūdītais tērauds ir ciets, bet trausls.

Atlaidinot martensīts un atlikušais austenīts daļēji sadalās, pie tam martensīta pārvēršanās pakāpe un izveidojušos produktu struktūra atkarīga no tā, cik augsta bijusi sakarsēšanas temperatūra atlaidināšanā.

Atlaidinot zemā temperatūrā (zemā atlaidināšana), izstrādājumu sakarsē līdz 150...250 °C temperatūrai. Tad ogleklis tikai daļēji izdalās no martensīta, veidojot dzelzs karbīda (cementīta) plāksnišu ieslēgumus. Atlaidinot zemā temperatūrā, tēraudā samazina iekšējos spriegumus, paaugstina tā izturību, bet tā cietība un dilumizturība saglabājas. Šādu atlaidināšanas veidu izmanto griezējinstrumentiem un mērinstrumentiem.

Atlaidināšanu vidējā temperatūrā (vidējo atlaidināšanu) realizē 350...500 °C temperatūrā. Šajās temperatūrās oglekļa un dzelzs atomu difūzija notiek pietiekami ātri. Ogleklis pilnīgi izdalās no martensīta un tērauds iegūst ferīta un sīkplāksņainu cementīta daļiņu struktūru. Tērauds kļūst elastīgs. Tāpēc atlaidināšanu vidējā temperatūrā izmanto dažādu atsperu izgatavošanā.

Atlaidināšanu, ko realizē 500...680 °C temperatūrā, sauc par augsttemperatūras atlaidināšanu (augsto atlaidināšanu). Šādās temperatūrās veidojas dzelzs karbīda kristalīti — tā plānās plāksnītes kļūst lielākas un iegūst noapaļotu formu. Augsttemperatūras atlaidināšana paaugstina tērauda viskozitāti; tā izturība un cietība nedaudz samazinās, taču vēl ir ievērojami liela. Augsttemperatūras atlaidināšanā tēraudam izveidojas vislabākā mehānisko īpašību attiecība. Tāpēc rūdīšanu, kurai seko augsttemperatūras atlaidināšana, sauc par tērauda uzlabošanu. Uzlabošana ir galvenais konstrukciju tēraudu termiskās apstrādes veids (sk. 652. lpp.).

Dažos gadījumos izstrādājuma vai detaļas virsmas mehāniskajām īpašībām jāatšķiras no tā visas masas īpašībām. Piemēram, automobiļa ass virsmai jābūt ar lielu cietību un dilumizturību, bet vienlaikus tā nedrīkst būt trausla, t. i., tai jābūt ar noteiktu elastību, lai grūdienu rezultātā nerastos lūzumi. Šādos gadījumos izmanto tērauda ķīmiski termisko apstrādi. Ķīmiski termiskajā apstrādē izstrādājuma virsmu piesātina ar oglekli, slāpekli vai dažiem citiem elementiem; to panāk, paaugstinātā temperatūrā elementam difūzijas procesā no ārējās vides iekļūstot izstrādājuma virsmā. Piesātināšana ar oglekli jeb cementācija norisinās, karsējot izstrādājumu CO, CH₄ atmosfērā vai aktīvās ogles masā. Tādējādi tērauda izstrādājuma virsmas slānis līdz 0,5...2 mm dziļumā iegūst lielu cietību un izturību, turpretī tērauda pārējā masa ir viskoza un elastīga. Tērauda nitridēšanā, t. i., tā virsmas piesātināšanā ar slāpekli, izstrādājumu ilgstoši karsē amonjaka atmosfērā 500...600 °C temperatūrā. Nitridētam tēraudam piemīt vēl lielāka cietība nekā cementētam tēraudam, jo tā virsmas kārtā izveidojas dzelzs nitrīdi. Šāds tērauds, nezaudējot cietību, var izturēt karsēšanu līdz 500 °C temperatūrai.

241. Dzelzs sakausējumi. Kā jau minēts, dzelzs sakausējumus ar oglekli iedala tēraudos un čugunos. Tēraudus savukārt iedala grupās pēc to ķīmiskā sastāva un izmantošanas veida, bet čugunu iedala pēc tā, kādā stāvoklī tajos atrodas ogleklis.

Pēc ķīmiskā sastāva tēraudus iedala oglekļa tēraudos un legētajos tēraudos.

Oglekļa tēraudi ir dzelzs sakausējumi ar oglekli, pie tam oglekļa saturs nepārsniedz 2,14%. Taču rūpniecībā iegūtajā oglekļa tēraudā vienmēr ir arī daudz citu elementu piemaisījumi. Dažu piemaisījumu klātieņi nosaka tērauda ražošanas procesa specifika; piemēram, dezoksidācijas procesā tēraudā ievada nelielus mangāna vai silīcija daudzumus, kuri daļēji pāriet sārņos oksīdu veidā, bet daļēji paliek tēraudā. Citu piemaisījumu klātieņi nosaka tas, ka šie elementi atrodas izmantotajā rūdā un mazos daudzumos pāriet čugunā un pēc tam arī tēraudā. No šiem piemaisījumiem ir grūti pilnīgi atbrīvoties. Tāpēc, piemēram, oglekļa tēraudos parasti ir 0,05...0,1% fosfora un sēra.

Lēni atdzesēta oglekļa tērauda mehāniskās īpašības stipri atkarīgas no oglekļa satura tajā. Lēni atdzesēts tērauds sastāv no ferīta un cementīta, pie tam cementīta daudzums ir proporcionāls oglekļa saturam. Cementīta cietība ir daudz augstāka par ferīta cietību. Tāpēc, palielinot tēraudā oglekļa saturu, tērauda cietība palielinās. Bez tam cementīta daļiņas apgrūtina dislokāciju pārvietošanos pamatfāzē — ferītā. Šī iemesla dēļ oglekļa daudzuma palielināšanās tēraudā samazina tērauda plastiskumu.

Oglekļa tēraudu lieto ļoti plaši. Atkarībā no izlietošanas veida izmanto tēraudus, kuros ir vai nu mazāks, vai lielāks oglekļa saturs, termiski neapstrādātus tēraudus (tieši pēc velmēšanas, «jēlmateriāla» veidā) vai arī rūdītus un atlaidinātus tēraudus.

Legētie tēraudi. Elementus, kurus tēraudā speciāli ievada noteiktās koncentrācijās, lai izmainītu tā īpašības, sauc par legējošiem elementiem, bet tēraudu, kas satur šādu elementus, sauc par legēto tēraudu. Svarīgākie legējošie elementi ir hroms, niķelis, mangāns, silīcijs, vanādijs un molibdēns.

Dažādi legējošie elementi dažādi ietekmē tērauda struktūru un īpašības. Tā, piemēram, daži elementi veido cietos šķīdumus γ -dzelzī, kuri ir stabili plašā temperatūru intervālā. Piemēram, mangāna vai niķeļa cietie šķīdumi γ -dzelzī, ja šo elementu saturs ir samērā liels, ir stabili kā istabas temperatūrā, tā arī citās temperatūrās līdz pat kušanas temperatūrai. Dzelzs sakausējumus ar līdzīgiem metāliem tāpēc sauc par austenītēraudiem vai par austenītu sakausējumiem.

Legējošo elementu ietekme uz tērauda īpašībām pamatojas arī uz to, ka daži no tiem ar oglekli veido karbīdus, kuri var būt vienkārši savienojumi, piemēram, Mn_3C , Cr_7C_3 , kā arī salikti (divkārši) savienojumi, piemēram, $(Fe, Cr)_3C$. Karbīdu klātieņi, it īpaši, ja tie tērauda struktūrā ir dispersu ieslēgumu veidā, vairākos gadījumos stipri ietekmē tā mehāniskās un fizikāli ķīmiskās īpašības.

Pēc izlietošanas tēraudus iedala konstrukciju tēraudos, instrumentu tēraudos un tēraudos ar speciālām īpašībām. Konstrukciju tēraudus lieto ma-

šinu detaļu, dažādu konstrukciju un celtņu detaļu izgatavošanā. Konstrukciju tēraudi var būt gan oglekļa tēraudi, gan legētie tēraudi. Konstrukciju tēraudiem piemīt liela izturība un plastiskums. Šiem tēraudiem jābūt arī labi apstrādājamiem spiediena iedarbībā, griešanas procesos, kā arī labi metināmiem. Konstrukciju tēraudos galvenie legējošie elementi ir hroms (~1%), niķelis (1...4%) un mangāns (1...5%).

Instrumentu tēraudi ir oglekļa tēraudi un legētie tēraudi, kuriem piemīt liela cietība, izturība un dilumizturība. Tos izmanto griezējinstrumentu, mērinstrumentu un štanču izgatavošanai. Šiem tēraudiem nepieciešamo cietību nodrošina ogleklis (tā saturs 0,8...1,3%). Instrumentu tēraudos galvenais legējošais elements ir hroms, dažreiz tajos ievada arī volframu un vanādiju. Instrumentu tēraudu īpašu grupu veido ātrgriezējtērauds, kas saglabā griešanas spēju lielos griešanas ātrumos, kad griežņa darbdalas temperatūra paaugstinās līdz 600...700 °C. Sajā tēraudā galvenie legējošie elementi ir hroms un volframs.

Tēraudi ar speciālam īpašībām. Pie šīs grupas tēraudiem pieder nerūsošie, karstumturīgie, karstumizturīgie, magnētiskie un daži citi tēraudi. Nerūsošie tēraudi ir stabili pret koroziju atmosfēras apstākļos, mitrumā un skābju šķīdumos, karstumturīgie tēraudi ir stabili korozijaktīvās vidēs augstās temperatūrās. Karstumizturīgie tēraudi saglabā augstas mehāniskās īpašības arī tad, ja tos karsē samērā augstās temperatūrās; tam ir svarīga nozīme gāzturbinu lāpstiņu, reaktīvo dzinēju detaļu un raķešu iekārtu izgatavošanā. Karstumizturīgo tēraudu svarīgākie legējošie elementi ir hroms (15...20%), niķelis (8...15%) un volframs. Karstumizturīgie tēraudi pieder pie austenītu sakausējumiem.

Magnētiskos tēraudus izmanto pastāvīgo magnētu un tādu magnētisko iekārtu seržu izgatavošanai, kuras darbojas mainīgā magnētiskā laukā. Pastāvīgo magnētu izgatavošanai lieto oglekļa tēraudus, kuros ir augsts oglekļa saturs un kuri legēti ar hromu vai volframu. Šie tēraudi labi magnetizējas un ilgu laiku saglabā paliekošo indukciju. Magnētisko iekārtu serdes izgatavo no dzelzs un oglekļa sakausējuma ar silīciju, kurā ir zems oglekļa saturs (mazāk par 0,005% C). Šie tēraudi viegli pārmagnetizējas, un tiem raksturīgi mazi elektriskie zudumi.

Lai apzīmētu legēto tēraudu markas, izmanto burtu un skaitļu sistēmu. Katru legējošo elementu apzīmē ar burtu: H — niķelis, X — hroms, Γ — mangāns u. c. Pirmie cipari apzīmējumā parāda oglekļa saturu tēraudā (procenta simtdaļās). Cipari, kas atrodas aiz burta, norāda šī elementa saturu (ja tā saturs ir aptuveni 1% vai mazāk, tad ciparu neraksta). Tā, piemēram, tēraudu, kura sastāvā 0,10...0,15% oglekļa un 1,3...1,7% mangāna, apzīmē šādi: 12Γ2. Ar marku X18H9 apzīmē tēraudu, kurā ir 18% hroma un 9% niķeļa. Līdz ar šādas sistēmas apzīmējumiem reizēm lieto arī nestandarta apzīmējumus.

Čuguns atšķiras no tērauda pēc īpašībām. Čuguns ļoti vāji pakļaujas plastiskajai deformācijai (parastajos apstākļos tas nav kaļams), bet tam piemīt laba lejamība. Čuguns ir lētāks par tēraudu.

Kā jau minēts (sk. 642. lpp.), šķidrajam čugunam kristalizējoties, kā arī sadaloties austenītam, šajās fāzēs ietilpstošais ogleklis parasti izdalās cementīta veidā. Tomēr aplūkotajos apstākļos cementīts ir termodinamiski nestabils.

Tas veidojas tikai tadē, ka tā kristalizācijas aizmetņi rodas daudz vieglāk nekā grafīta kristalizācijas aizmetņi un šajā procesā nepieciešamas mazākas difūzijas izmaiņas. Tāpēc, ļoti lēni dzesējot šķidro čugunu, ogleklis var kristalizēties nevis cementīta, bet grafīta veidā. Grafīta veidošanos atvieglo arī sīku piemaisījumu daļiņu (it sevišķi grafīta piemaisījumu) klātie izkausētājā čugunā.

Tātad atkarībā no kristalizācijas apstākļiem čuguns var saturēt oglekli cementīta, grafīta vai to maisījuma veidā. Arī grafīta forma čugunā var būt dažāda.

Baltajā čugunā viss ogleklis ir cementīta veidā. Baltajam čugunam piemīt liela cietība un trauslums, tāpēc tā izlietošana ir ierobežota. To galvenokārt izmanto pārstrādāšanai tēraudā.

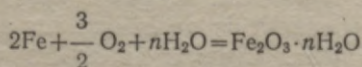
Pelēkajā čugunā ogleklis ietilpst galvenokārt grafīta plāksnišu veidā. Pelēkajam čugunam raksturīga laba lejamība (zema kristalizācijas temperatūra, plūstamība šķidrā stāvoklī, mazs rukums) un to galvenokārt izlieto čuguna lējumu iegūšanai. Pelēko čugunu plaši lieto mašīnbūvē darbgaldū un mehānismu statņū, virzuļu un cilindru liešanai. Līdz ar oglekli pelēkajā čugunā vienmēr ir arī citi elementi. Svarīgākie no tiem ir silīcijs un mangāns. Lielākajā daļā pelēkā čuguna šķirņu ir 2,4...3,8% oglekļa, 1...4% silīcija un līdz 1,4% mangāna.

Augstas izturības čugunu iegūst, šķidrajam čugunam pievienojot dažus elementus, piemēram, magniju, kura ietekmē grafīts kristalizējoties iegūst sfērisku formu. Sfēriskais grafīts uzlabo čuguna mehāniskās īpašības. No augstas izturības čuguna izgatavo kloķvārpstas, cilindru vākus, velmēšanas stāvu detaļas, velmjus, sūkņus, ventiļus.

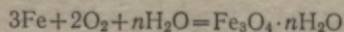
Kaļamo čugunu iegūst, ilgstoši karsējot baltā čuguna lējumus. To lieto tādu detaļu izgatavošanai, kuras darbojas triecienvēda slodžu un vibrāciju apstākļos (piemēram, automobiļu karteru, pakalējo tiltu izgatavošanai). Kaļamā čuguna plastiskums un izturība izskaidrojami tadējādi, ka ogleklis tajā atrodas pārslveida grafīta formā.

242. Dzelzs ķīmiskās īpašības. Dzelzs savienojumi. Tīru dzelzi iegūst pēc dažādām metodēm. Vislielākā nozīme ir dzelzs pentakarbonila termiskās sadalīšanas metodei (sk. 193. §) un dzelzs sāļu ūdens šķīdumu elektrolīzei.

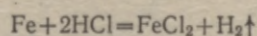
Mitrā gaisā dzelzs ātri rūsē, t. i., pārklājas ar brūnganu hidratēta dzelzs(III) oksīda kārtiņu, kura ir irdena un tāpēc neaizsargā dzelzi no tālākas oksidēšanās. Ūdenī dzelzs intensīvi korodē. Ja ūdenī dzelzij skābeklis piekļūst lielā daudzumā, rodas dzelzs(III) oksīda hidratētās formas:



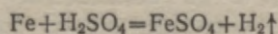
Ja skābeklis nav pietiekamā daudzumā vai arī tā piekļūšana ir apgrūtināta, rodas jauktais oksīds Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$):



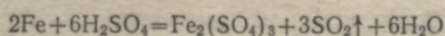
Dzelzs šķīst jebkuras koncentrācijas sālskābē:



Analogi norisinās dzelzs šķīšana atšķaidītā sērskābē:

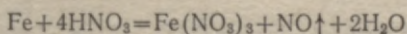


Koncentrētos sērskābes šķīdumos dzelzs oksidējas par dzelzs(III) sāli:



Turpretī sērskābē, kuras koncentrācija tuva 100%, dzelzs kļūst pasīva un ar sērskābi praktiski nereaģē.

Atšķaidītos un vidēji koncentrētos slāpekļskābes šķīdumos dzelzs šķīst:

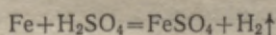


Ja HNO_3 koncentrācija ir augsta, dzelzs šķīšana tajā palēninās un dzelzs kļūst pasīva.

Dzelzij raksturīgas divas savienojumu rindas — dzelzs(II) savienojumi un dzelzs(III) savienojumi. Dzelzs(II) savienojumi atbilst *dzelzs(II) oksīdam* FeO , bet dzelzs(III) savienojumi — *dzelzs(III) oksīdam* Fe_2O_3 . Vēl bez tam pazīstami *dzelzsskābes* H_2FeO_4 sāļi; šajā skābē dzelzs oksidēšanas pakāpe ir +6.

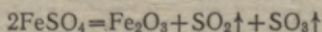
Dzelzs(II) savienojumi. Dzelzs(II) sāļi veidojas, dzelzi šķīdinot atšķaidītās skābēs (izņēmums ir slāpekļskābe). Svarīgākais dzelzs(II) sāls ir *dzelzs(II) sulfāta kristālhidrāts* jeb *dzelzs vitriols* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kas veido gaiši zaļus kristālus, kuri labi šķīst ūdenī. Gaisā dzelzs vitriols pakāpeniski dēdē un vienlaikus oksidējas no virsmas, pārvēršoties dzeltenbrūnā bāziskā dzelzs(III) sāli.

Dzelzs(II) sulfātu iegūst, šķīdinot tērauda atgriezumus 20... 30% sērskābē:



Dzelzs(II) sulfātu izmanto augu kaitēkļu apkarošanai, tintes un minerālkrāsu ražošanā, audumu krāsošanā.

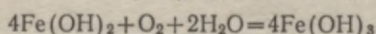
Ja dzelzs vitriolu karsē, izdalās ūdens un veidojas balts bezūdens sāls FeSO_4 . Temperatūrās, kas augstākas par 480°C , bezūdens dzelzs(II) sulfāts sadalās, izdalot sēra(IV) oksīdu un sēra(VI) oksīdu.



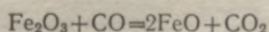
Sēra(VI) oksīds mitrā gaisā veido smagus baltus sērskābes tvaikus.

Dzelzs(II) sāls šķīdumam reaģējot ar sārmu, izdalās baltas *dzelzs(II) hidroksīda* $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nogulsnes, kuras gaisā strauji

oksidējas un kļūst vispirms zaļganas, bet pēc tam brūnas, veidojoties dzelzs(III) hidroksīdam $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



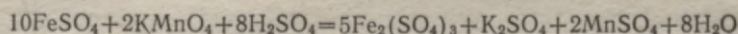
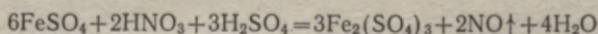
Dzelzs(II) oksīdu FeO bezūdens savienojuma veidā var iegūt, dzelzs(III) oksīdu reducējot ar oglekļa(II) oksīdu 500°C temperatūrā:



Iegūtais FeO ir melna pulverveida viela, un tas viegli oksidējas.

Sārnu metālu karbonāti no dzelzs(II) sāļu šķīdumiem izgulsnē baltu *dzelzs(II) karbonātu* FeCO_3 . Reaģējot ar ūdeni, kas satur CO_2 , dzelzs(II) karbonāts līdzīgi kalcijs karbonātam daļēji pārvēršas vairāk šķīstošā skābajā sāļi — dzelzs(II) hidroģēnkarbonātā $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Šis sāls veidā dzelzs atrodas dabā sastopamajos dzelzi saturošajos ūdeņos.

Dzelzs(II) sāļus viegli var pārvērst dzelzs(III) sāļos dažādu oksidētāju — slāpekļskābes, kālija permanganāta, hlora iedarbībā. Piemēri:

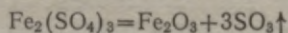


Tā kā dzelzs(II) sāļi viegli oksidējas, tos bieži izmanto par reducētājiem.

Dzelzs(III) savienojumi. Dzelzs(III) hlorīds FeCl_3 veido tumši brūnus kristālus, kuriem ir zaļgans mirdzums. Šī viela ir stipri higroskopiska. Absorbējot gaisa mitrumu, tā pārvēršas kristālhidrātos, kuru sastāvā ir dažāds ūdens daudzums un kuri gaisā izplūst. Dzelzs(III) hlorīdam šādā stāvoklī ir brūnganoranža krāsa. Atšķaidītā šķīdumā FeCl_3 hidrolizējas, veidojot bāziskos sāļus. Dzelzs(III) hlorīdam tvaiku stāvoklī ir tāda struktūra, kas analoga alumīnija hlorīda struktūrai (sk. 602. lpp.) un atbilst formulai Fe_2Cl_6 . Aptuveni 500°C temperatūrā sākas Fe_2Cl_6 manāma disociācija, kurā veidojas FeCl_3 molekulas.

Dzelzs(III) hlorīdu izmanto par koagulantu ūdens attīrīšanā, par katalizatoru organisko vielu sintēzēs, kā arī to lieto tekstilrūpniecībā.

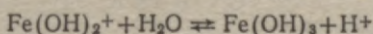
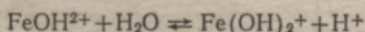
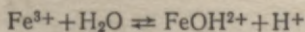
Dzelzs(III) sulfāts $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ir ļoti higroskopiska, gaisā izplūstoša balta kristāliska viela. Tas veido kristālhidrātu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (dzeltēni kristāli). Ūdens šķīdumos dzelzs(III) sulfāts stipri hidrolizējas. Dzelzs(III) sulfāts reaģē ar sārnu metālu un amonija sulfātiem, veidojot dubultsāļus — alaunus, piemēram, amonija dzelzs alaunu $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — gaiši violetus ūdenī labi šķīstošus kristālus. Ja dzelzs(III) sulfātu karsē temperatūrā, kas augstāka par 500°C , tas sadalās atbilstoši vienādojumam:



Dzelzs(III) sulfātu, tāpat kā FeCl_3 , izmanto par koagulantu ūdens attīrīšanā; bez tam to lieto arī metālu kodināšanā. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ šķīdumā šķīst Cu_2S un CuS , veidojot vara(II) sulfātu. Tāpēc $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ izmanto vara hidrometalurģiskajā ieguvē.

Iedarbojoties ar sārmiem uz dzelzs(III) sāļu šķīdumiem, izgulsnējas sarkanbrūnas *dzelzs(III) hidroksīda* $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nogulsnes, kas nešķīst sārma pārākumā.

Dzelzs(III) hidroksīds ir vājāka bāze nekā dzelzs(II) hidroksīds. Tas izpaužas tādējādi, ka dzelzs(III) sāļi stipri hidrolizējas, bet ar vājām skābēm (piemēram, ar ogļskābi, sērūdeņražskābi) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ neveido sāļus. Ar hidrolīzi izskaidrojama arī dzelzs(III) sāļu šķīdumu krāsa — lai gan Fe^{3+} jons ir gandrīz bezkrāsains, to saturošie šķīdumi ir dzeltenbrūnā krāsā. Šo krāsu rada dzelzs hidroksjonu vai $\text{Fe}(\text{OH})_3$ molekulu klātie; tie rodas hidrolīzes rezultātā:

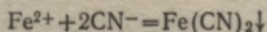


Sildot dzelzs(III) sāļu šķīdumu, tā krāsa kļūst tumšāka, bet, pievienojot skābi, krāsa kļūst gaišāka, jo reakcija norisinās pretējā virzienā.

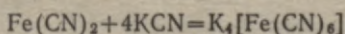
Ja dzelzs(III) hidroksīdu karsē, tas, zaudējot ūdeni, pārvēršas par *dzelzs(III) oksīdu* Fe_2O_3 . Dzelzs(III) oksīds sastopams dabā sarkanās dzelzsrūdas veidā. To lieto par brūno krāsu — *dzelzs mīnījs* jeb *mūmija*.

Raksturīga reakcija, kurā dzelzs(III) sāļus var atšķirt no dzelzs(II) sāļiem, ir kālija rodanīda KSCN vai amonija rodanīda NH_4SCN iedarbība uz dzelzs sāļiem. Kālija rodanīda šķīdumā ir bezkrāsainie SCN^- joni, kuri savienojas ar $\text{Fe}(\text{III})$ joniem, veidojot asinssarkanu vāji disociējošu dzelzs(III) rodanīdu $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Ja ar rodanīdiem iedarbojas dzelzs(II) joni, tad šķīdums paliek bezkrāsains.

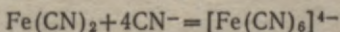
Dzelzs cianīdu savienojumi. Uz dzelzs(II) sāļu šķīdumiem iedarbojoties ar šķīstošajiem cianīdiem, piemēram, ar kālija cianīdu, iegūst baltas dzelzs(II) cianīda nogulsnes:



Kālija cianīda pārākumā nogulsnes izšķīst, jo veidojas kompleksais sāls — kālija heksacianoferāts(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



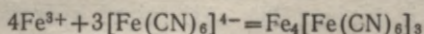
vai jonu vienādojuma veidā



Kālija heksacianoferāts(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristalizējas lielu gaiši dzeltenu prizmu veidā. Šo sāli sauc arī par *dzeltenu*

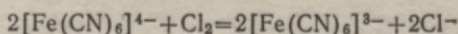
asinssāli. Šķīstot ūdenī, šis sāls disociē kālija jonus un ārkārtīgi stabilos kompleksajos jonus $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Sajā šķīdumā praktiski nemaz nav Fe^{2+} jonu, un tas neuzrāda reakcijas, kas raksturīgas dzelzij (II).

Kālija heksacianoferāts (II) ir jutīgs reaģents dzelzs (III) jonu pierādīšanai, jo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ joni, reaģējot ar Fe^{3+} joniem, veido ūdenī nešķīstošu sāli — dzelzs (III) heksacianoferātu (II) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



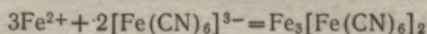
Šim sālīm piemīt raksturīga zila krāsa un to sauc arī par *Berlines zilo*. Šo savienojumu izmanto par krāsvielu.

Ja uz dzeltenā asinssāls šķīdumu iedarbojas ar hloru vai bromu, tad šī sāls anjons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oksidējas, pārvēršoties par jonu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:



Šim anjonam atbilstošo kālija sāli $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sauc par *kālija heksacianoferātu (III)* jeb par *sarkano asinssāli*. Šis sāls veido sarkanus bezūdens kristālus.

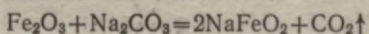
Ja ar kālija heksacianoferātu (III) iedarbojas uz dzelzs (III) sāls šķīdumu, iegūst *dzelzs (II) heksacianoferātu (III)* (*Turnbula zilā*) nogulsnes, kuras pēc izskata ļoti līdzīgas Berlīnes zilajam, bet kurām ir cits sastāvs*:



Ja $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reaģē ar dzelzs (III) sāļiem, rodas zaļganbrūns šķīdums.

Tāpat kā aplūkotajos cianoferātos, arī lielākajā daļā citu dzelzs komplekso savienojumu dzelzs (II) un dzelzs (III) koordinācijas skaitlis vienāds ar seši.

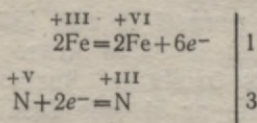
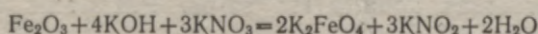
Ferīti. Dzelzs (III) oksīdu sakausējot kopā ar nātrija vai kālija karbonātu, rodas ferīti — *dzelzspaskābes* HFeO_2 sāļi (šī skābe nav iegūta brīvā veidā), piemēram, nātrija ferīts NaFeO_2 :



Tehnikā par ferītiem jeb ferītu materiāliem sauc produktus, ko iegūst, saķepinot pulverveida dzelzs (III) oksīdu un dažus divvērtīgu metālu, piemēram, niķeļa, cinka, mangāna, oksīdus. Saķepināšanas process norisinās 1000...1400 °C temperatūrā. Ferītiem ir vērtīgas magnētiskās īpašības un augsta elektriskā pretestība, tāpēc šajos materiālos ir mazi elektrības zudumi. Ferītus plaši izmanto sakaru tehnikā, skaitļošanas iekārtās, automātiskā un telemehānikā.

* Tagad iegūti dati, kas norāda, ka Berlīnes zilais un Turnbula zilais ir identiskas vielas.

Dzelzs(VI) savienojumi. Ja tērauda skaidas vai dzelzs(III) oksīdu karsē kopā ar kālija nitrātu un kālija hidroksīdu, tad izveidojas sakausējums, kura sastāvā ir *kālija ferāts* K_2FeO_4 — *dzelzsskābes* H_2FeO_4 sāls:



Šo sakausējumu šķīdinot ūdenī, iegūst sarkanvioletu šķīdumu, no kura, iedarbojoties ar bārija hlorīdu, var izgulsnēt ūdenī nešķīstošu *bārija ferātu* $BaFeO_4$.

Visi ferāti ir ļoti spēcīgi oksidētāji (spēcīgāki oksidētāji nekā permanganāti). Ferātiem atbilstošā dzelzsskābe H_2FeO_4 un tai atbilstošais oksīds FeO_3 brīvā veidā nav iegūti.

Dzelzs karbonili. Dzelzs veido gaistošus savienojumus ar oglekļa(II) oksīdu, kurus sauc par dzelzs karboniliem. *Dzelzs pentakarbonils* $Fe(CO)_5$ ir bāli dzeltens šķidrums, kas vārās $105^\circ C$ temperatūrā, nešķīst ūdenī, bet šķīst daudzos organiskajos šķīdinātājos. $Fe(CO)_5$ iegūst, laižot oglekļa(II) oksīdu pār pulverveida dzelzi $150 \dots 200^\circ C$ temperatūrā, ja spiediens ir 10 MPa. Piemaisījumi, kas atrodas dzelzī, nereaģē ar CO. Tādējādi iegūst ļoti tīru produktu. Ja dzelzs pentakarbonilu karsē vakuumā, tas sadalās par dzelzi un CO; šo reakciju izmanto ļoti tīras pulverveida dzelzs — *karbonildzelzs* (sk. 193. §) iegūšanai.

Ķīmisko saišu daba $Fe(CO)_5$ molekulā apskatīta 420. un 421. lappusē.

243. Kobalts. Dabā kobalts (*cobaltum*) ir maz izplatīts — tā saturs Zemes garozā ir aptuveni 0,004% (pēc masas). Visbiežāk kobalts sastopams savienojumos ar arsēnu minerālū *kobalta arsēnīdā* $CoAs_2$ un *kobalta spīdes* $CoAsS$ veidā.

Kobalts ir ciets, valkans, dzelzij līdzīgs spīdīgs metāls. Tāpat kā dzelzij, arī kobaltam piemīt magnētiskas īpašības. Ūdens un gaiss uz kobaltu neiedarbojas. Atšķaidītās skābēs kobalts šķīst ievērojami grūtāk nekā dzelzs.

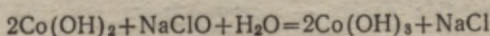
Kobaltu galvenokārt lieto sakausējumos, kurus izmanto par karstumizturīgiem un karstumnoturīgiem materiāliem, pastāvīgo magnētu un griezējinstrumentu izgatavošanai. Karstumizturīgais un karstumnoturīgais tērauds *vitāliums* satur 65% Co, 28% Cr, 3% W un 4% Mo. Šis sakausējums saglabā augstu izturību un stabilitāti pret koroziju līdz $800 \dots 850^\circ C$ temperatūrā. Cieto sakausējumu *stellitu*, kura sastāvā ir 40...60% Co, 20...35% Cr, 5...20% W un 1...2% C, izlieto griezējinstrumentu izgatavošanai. Kobalts iefilpst arī metālkeramisko cieto sakausējumu sastāvā (sk. 626. lpp.). Kobalta savienojumi piešķir stiklam tumši zilu krāsu (veidojas kobalta silikāts). Šādu pulveri saberztu stiklu lieto par zilo krāsu. Radioaktīvo izotopu ^{60}Co izmanto medicīnā par γ starojuma avotu («kobalta lielgabals»).

Kobalts veido *kobalta(II) oksīdu* CoO un *kobalta(III) oksīdu* Co₂O₃, kuriem atbilst hidroksīdi Co(OH)₂ un Co(OH)₃. Šiem savienojumiem atbilst divas sāļu rindas, taču kobalta(III) sāļi ir nestabili un viegli pārvēršas kobalta(II) sāļos. Pazīstams arī jauktais oksīds Co₃O₄ (jeb CoO·Co₂O₃).

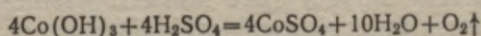
Kobalta(II) sāļi bezūdens stāvoklī parasti ir zilā krāsā, bet to ūdens šķīdumiem un kristālhidrātiem ir sārta krāsa, piemēram, *kobalta(II) hlorīds* veido sārtus kristālus, kuru sastāvs CoCl₂·6H₂O. Filtrpapīru, kas piesūcināts ar šī sāls šķīdumu un pēc tam izžāvēts, var izmantot par primitīvu higroskopu (ierīce gaisa mitruma noteikšanai), jo atkarībā no mitruma satura gaisā tas iegūst dažādas nokrāsas — no zilās līdz sārta.

Kobalta(II) hidroksīdu Co(OH)₂ iegūst, uz kobalta(II) sāļu šķīdumiem iedarbojoties ar sārmu. Vispirms izveidojas zilās bāziskās sāls nogulsnes, kuras, šķīdumu vārot, pārvēršas sārta vielā — hidroksīdā Co(OH)₂. Ja šo hidroksīdu karsē, iegūst kobalta(II) oksīdu CoO pelēkzaļā krāsā.

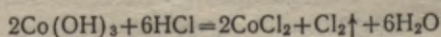
Kobalta(II) savienojumi oksidējas ar lielākām grūtībām nekā dzelzs(II) savienojumi; piemēram, kobalta(II) hidroksīds gaisā oksidējas par tumši brūnu *kobalta(III) hidroksīdu* Co(OH)₃ daudz lēnāk nekā norisinās dzelzs(II) hidroksīda analoga pārvēršanās. Tomēr spēcīgu oksidētāju, piemēram, nātrija hipohlorīta, klātienē Co(OH)₂ oksidēšanās par Co(OH)₃ norisinās strauji:



Ja uz kobalta(III) hidroksīdu iedarbojas ar skābekli saturošām skābēm, tad kobalta(III) sāļi neveidojas, bet izdalās skābeklis un rodas kobalta(II) sāļi. Piemērs:



No sālsskābes kobalta(III) hidroksīds izdala hloru:



Tātad Co(III) savienojumi ir mazāk stabili nekā dzelzs(III) savienojumi, un tie uzrāda spilgtāk izteiktu oksidēšanas spēju.

Kobaltam(III) ļoti raksturīga spēja veidot kompleksus savienojumus. Kobalta(II) kompleksie savienojumi gan ir pazīstami, taču tie ir ļoti nestabili. Kompleksajos sāļos kobalts var ietilpt gan katjona sastāvā, gan anjona sastāvā, piemēram, [Co(NH₃)₆]Cl₃ un K₃[Co(NO₂)₆]. Kobalta koordinācijas skaitlis vienāds ar seši.

244. Niķelis. Līdzīgi kobaltam arī niķelis (*niccolum*) dabā sastopams galvenokārt savienojumos ar arsēnu vai sēru; piemēram, *niķeļa arsenīds* NiAs, *niķeļa-arsēna spīde* NiAsS u. c. Niķelis ir vairāk izplatīts nekā kobalts — Zemes garozā ir aptuveni 0,01% (pēc masas) niķeļa.

Cariskajā Krievijā nebija niķeļa rūpniecības, un niķeli ievada no ārzemēm. Šī rūpniecības nozare mūsu valstī tika radīta tikai

padomju varas gados. Pirmā niķeļa rūpnīca uzsāka darbu Urālos 1934. gadā.

Niķelim ir sudrabaina krāsa ar dzeltenīgu tonējumu. Tas ir ļoti ciets, viegli pulējams, kā arī to pievelk magnēts. Niķelim ir augsta korozijizturība — tas ir stabils pret atmosfēras, ūdens, sārmu un vairāku skābju iedarbību. Niķelis enerģiski šķīst slāpekļskābē. Niķeļa ķīmiskā stabilitāte pamatojas uz tā tieksmi pasivēties — veidojot uz virsmas oksīdu kārtiņu, kurai piemīt spēcīga aizsargājoša iedarbība.

Visvairāk niķeļa izlieto dažādu sakausējumu ražošanai (sakausējumi ar dzelzi, varu, cinku un citiem metāliem). Niķeļa piedeva tēraudam paaugstina tā viskozitāti un stabilitāti pret koroziju. Sakausējumus, kuros pamatmetāls ir niķelis, var iedalīt karstumizturīgajos sakausējumos, magnētiskajos sakausējumos un sakausējumos ar speciālām īpašībām. Karstumizturīgos niķeļa sakausējumus izmanto modernajās turbīnās un reaktīvajos dzinējos, kur temperatūra sasniedz 850...900 °C; tādās temperatūrās sakausējumi, kuros pamatmetāls ir dzelzs, nav izturīgi. Pie svarīgākajiem karstumizturīgajiem niķeļa sakausējumiem pieder *nimoniks*, *inkonels* un *hastelojs*. Šo sakausējumu sastāvā ietilpst vairāk par 60% niķeļa, 15...20% hroma un citi metāli. Ražo arī metālkeramiskos karstumizturīgos sakausējumus, kuros niķelis ir saistmetāls. Šie sakausējumi ir izturīgi temperatūrās līdz 1100 °C. Elektroapsildes iekārtu sildelementu izgatavošanā plaši izmanto *nihroma* tipa sakausējumus; vienkāršākajā no šiem sakausējumiem ir 80% niķeļa un 20% hroma.

No magnētiskajiem niķeļa sakausējumiem īpaša nozīme ir *permalojam*, kurā ir 78,5% niķeļa un 21,5% dzelzi. Tam piemīt augsta sākotnējā magnētiskā caurlaidība, tāpēc to iespējams intensīvi magnetizēt pat vāju magnētisko lauku iedarbībā. Pie niķeļa sakausējumiem, kuriem ir speciālas īpašības, pieder monelmetāls, nikelīns, konstantāns, invars un platinīts. *Monelmetālu* (niķeļa sakausējumu, kurā ir 30% vara) plaši izmanto ķīmijas aparātu būvē, jo mehānisko īpašību ziņā tas pārspēj niķeli, bet pēc korozijizturības tas gandrīz neatpaliek no niķeļa. *Nikelīns* un *konstantāns* arī ir niķeļa sakausējumi ar varu. Tiem piemīt liela elektriskā pretestība, kura temperatūras ietekmē gandrīz nemainās, un tos izmanto elektromēraparatūras izgatavošanā. *Invars* (sakausējums, kurā ir 36% niķeļa un 64% dzelzi) praktiski neizplešas, ja to karsē līdz 100 °C temperatūrā, un to lieto elektrotehnikā, radiotehnikā un ķīmijas mašīnbūvē. Niķeļa sakausējumam ar dzelzi — *platinītam* ir tāds pats termiskās izplešanās koeficients kā stiklam un to izmanto metālisko kontaktu ievadu salodēšanai kopā ar stiklu.

Samērā nelielus daudzumus niķeļa izmanto citu metālu pārklāšanai. Sīki sasmalcinātu niķeli lieto par katalizatoru daudzos ķīmiskajos procesos. No tīra niķeļa izgatavo laboratorijas traukus.

Niķeļa savienojumi ļoti līdzīgi kobalta savienojumiem. Līdzīgi kobaltam niķelis veido *niķeļa(II) oksīdu* NiO un *niķeļa(III) oksīdu* Ni₂O₃ un tiem atbilstošās bāzes. Tomēr pazīstama tikai viena niķeļa sāļu rinda, kuros niķeļa oksidēšanas pakāpe ir +2.

Niķeļa(II) hidroksīds Ni(OH)₂ veido gaiši zaļas nogulsnes, sārmu reaģējot ar niķeļa(II) sāļu šķīdumiem. Karsējot tas zaudē ūdeni un pārvēršas pelēkzaļā niķeļa(II) oksīdā.

Atšķirībā no dzelzs(II) hidroksīda un kobalta(II) hidroksīda niķeļa(II) hidroksīds neoksidējas gaisa skābekļa iedarbībā. Tādējādi niķeļa(II) savienojumiem izpaužas lielāka stabilitāte pret oksidēšanos salīdzinājumā ar analogiem dzelzs un kobalta savienojumiem.

Niķeļa(II) sāļiem lielākoties ir zaļa krāsa. No tiem visplašāk izmanto niķeļa sulfātu NiSO₄·7H₂O, kas veido skaistus smaragdzaļus kristālus.

Niķeļa(III) hidroksīdam Ni(OH)₃ ir melnbrūna krāsa, un tas rodas, sārmu iedarbojoties uz niķeļa sāļiem spēcīgu oksidētāju klātienē. Pēc īpašībām tas līdzīgs kobalta(III) hidroksīdam, taču tam piemīt vēl vairāk izteiktas oksidējošas īpašības.

Niķelis(II) veido daudzus kompleksos sāļus.

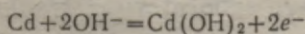
Ar oglekļa(II) oksīdu niķelis veido gaistošu savienojumu — *niķeļa tetrakarbonilu* Ni(CO)₄, kas karsējot sadalās un izdala niķeli. Niķeļa tetrakarbonila veidošanās un sadalīšanās ir pamatā vienai no metodēm, pēc kuras niķeli iegūst no rūdām, kā arī ļoti tīra niķeļa ieguves metodei.

No niķeļa savienojumiem vissvarīgākā praktiskā nozīme ir niķeļa(III) oksīdam, ko izmanto kadmija-niķeļa un dzelzs-niķeļa sārma akumulatoru izgatavošanā.

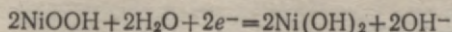
Kadmija-niķeļa un dzelzs-niķeļa sārma akumulatori. Kadmija-niķeļa (nosacītais apzīmējums KH) un dzelzs-niķeļa (ЖН) akumulatori ir visai līdzīgi viens otram. Tie galvenokārt atšķiras ar negatīvā elektroda plašu materiālu — kadmija-niķeļa akumulatoros tās ir kadmija plates, bet dzelzs-niķeļa akumulatoros — dzelzs plates. Visplašāk lieto kadmija-niķeļa akumulatorus.

Sārma akumulatorus galvenokārt izgatavo ar lameļu elektrodēm. Tajos aktīvā masa ieslēgta lamelēs — plakanās caurumotās kārbās. Uzlādēta akumulatora pozitīvo plašu aktīvā masa sastāv no hidratēta niķeļa(III) oksīda Ni₂O₃·H₂O vai NiOOH. Vēl bez tam tajā atrodas grafiīts, kas pievienots elektrovadītspējas palielināšanai. Kadmija-niķeļa akumulatoru negatīvo plašu aktīvā masa sastāv no porainā kadmija un pulverveida dzelzs maisījuma, bet dzelzs-niķeļa akumulatoriem — no reducētas pulverveida dzelzs. Elektrolīta šķīdums — kālija hidroksīda šķīdums, kurā ir neliels daudzums LiOH.

Noskaidrosim, kādi procesi norisinās, darbojoties kadmija-niķeļa akumulatoram. Akumulatoram izlādējoties, kadmijš oksidējas:

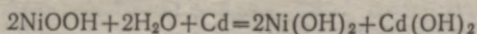


bet NiOOH reducējas:



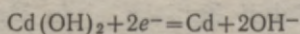
Ārējā ķēdē pie tam elektroni pārvietojas no kadmija elektroda uz niķeļa elektrodu. Kadmija elektrodus ir anods, un tas uzlādēts negatīvi, bet niķeļa elektrodus ir katods, un tas uzlādēts pozitīvi.

Summāro reakciju, kas norisinās, kadmija-niķeļa akumulatoram darbojoties, var attēlot ar vienādojumu, kuru iegūst, saskaitot abus iepriekšējos elektroķīmiskos vienādojumus:

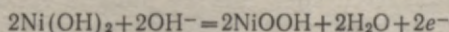


Uzlādēta kadmija-niķeļa akumulatora elektrodzinēj spēks aptuveni vienāds ar 1,4V. Akumulatoram darbojoties (izlādējoties), spriegums uz tā spailēm samazinās. Ja tas kļūst zemāks par 1 V, akumulatoru uzlādē.

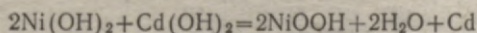
Akumulatoru uzlādējot, uz tā elektrodiem norisinās «apgriezti» procesi. Uz kadmija elektroda reducējas kadmijs



bet uz niķeļa elektroda — oksidējas niķeļa(II) hidroksīds:



Summārā reakcija, kas norisinās, akumulatoru uzlādējot:



ir pretēja tai reakcijai, kura norisinās, akumulatoram izlādējoties.

PLATĪNMETĀLI

245. **Platīnmetālu vispārīgs raksturojums.** Ar kopīgu nosaukumu platīnmetāli apvienoti periodiskās sistēmas astotās grupas otrās un trešās triādes elementi — *rutēnijs*, *rodījs*, *pallādijs*, *osmijs*, *irīdijs* un *platīns*. Šie elementi veido diezgan retu metālu grupu, kuri īpašību ziņā līdzīgi cits citam, tāpēc to savstarpēja atdalīšana rada diezgan lielas grūtības.

Platīnmetāli dabā sastopami gandrīz vienīgi tīrradņu veidā, parasti visi atrodami kopā. Taču nekad tie nav sastopami dzelzsrūdās.

Tā kā platīnmetāli dažādos iezos ir stipri izkliedēti, tos iepazīna samērā nesen. Agrāk par citiem platīnmetāliem — 1750. gadā atklāja platīnu. Pēc tam — XIX gs. sākumā atklāja pallādiju, rodiju, osmiju un irīdiju. Pēdējo no platīnmetāliem — rutēniju atklāja tikai 1844. gadā Kazaņas universitātes profesors K. Klaušs; par godu Krievijai viņš nosauca šo elementu par rutēniju (no viduslaiku latīņu valodas vārdā Ruthenia — Krievzeme).

Dažas platīnmetālu īpašības sakopotas 41. tabulā.

Platīnmetālu dažas īpašības

	Rutē- nijs	Ro- dijs	Pallā- dijs	Osmijs	Irī- dijs	Platīns
Atoma rādiuss (nm)	0,134	0,134	0,137	0,135	0,135	0,138
Jonizācijas enerģija:						
E → E ⁺ (eV)	7,36	7,46	8,33	8,5	9,1	8,9
E ⁺ → E ²⁺ (eV)	16,8	18,1	19,4	17	17	18,6
Jona E ²⁺ rādiuss (nm)	0,085	...	0,088	0,090
Metāla atomizācijas standartentalpija 25 °C temperatūrā (kJ uz 1 molu atomu)	657	556	372	791	669	565
Blīvums (g/cm ³)	12,4	12,5	12,0	22,5	22,4	21,5
Kušanas temperatūra (°C)	2250	1960	1554	3030	2450	1769
Viršanas temperatūra (°C)	4200	3700	2940	5000	4400	3800

Platīnmetāli ir mazaktīvi un visai stabili ķīmiskā ziņā. Daži no tiem nešķīst ne skābēs, ne arī karalūdenī.

Rutēnijs, rodijs, osmijs un irīdijs ir grūti kūstoši. Lai gan šie metāli ir maz pieejami un dārgi, tos tomēr līdz ar platīnu izlieto ļoti daudzpusīgi un no gada gadā pieaug to izmantošana tehnikā.

Platīnmetāli savienojumos uzrāda dažādas oksidēšanas pakāpes, taču sevišķi raksturīgi tiem ir savienojumi, kuros to oksidēšanas pakāpe ir +4. Osmijam un rutēnijam raksturīgi arī savienojumi, kuros šo elementu oksidēšanas pakāpe ir +8.

Osmija(VIII) oksīds jeb *osmija tetroksīds* OsO₄ ir visstabilākais šī elementa oksīds. Tas lēni veidojas, pat osmiju uzglabājot gaisā. Tas veido viegli kūstošus (kuš. temp. 41 °C) bāli dzeltenus kristālus. OsO₄ tvaikiem ir asa smaka, un tie ir visai indīgi.

Osmija(VIII) oksīds diezgan labi šķīst ūdenī, pie tam tā šķīdumam nav skāba reakcija uz lakmusu. Tomēr OsO₄ iedarbībā ar stipriem sārmiem veido nestabilus kompleksos savienojumus. To pirmoreiz konstatēja L. Čugajevs (1918).

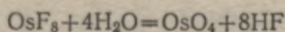
Tā kā osmija(VIII) oksīdam OsO₄ piemīt spēcīgas oksidējošas īpašības, tas enerģiski reaģē ar organiskajām vielām, šajā procesā reducējoties par osmija(IV) oksīdu jeb osmija dioksīdu OsO₂, kas ir melnā krāsā. Uz šo parādību pamatojas OsO₄ izmantošana mikroskopisko preparātu iekrāsošanai.

Rutēnija(VIII) oksīds jeb *rutēnija tetroksīds* RuO₄ ir cieta, kristāliska zelt dzeltena viela, kas kūst 25,4 °C temperatūrā un šķīst ūdenī. Rutēnija(VIII) oksīds ievērojami mazāk stabils nekā OsO₄, un aptuveni 108 °C temperatūrā (temperatūrā, kas zemāka par tā viršanas temperatūru) tas sadalās ar sprādzienu, veidojot rutēnija(IV) oksīdu RuO₂ un skābekli.

Osmija(VIII) fluorīdu jeb *osmija oktafluorīdu* OsF₈ iegūst, osmiju tieši savienojot ar fluoru 250 °C temperatūrā. Iegūtais sa-

vienojums ir bezkrāsainu tvaiku veidā, kuri atdzesējot sublimējas; rodas citrondzelteni kristāli, kuru kušanas temperatūra ir $-34,4^{\circ}\text{C}$.

Osmija (VIII) fluorīdam ir spēcīgas oksidējošas īpašības. Iedarbībā ar ūdeni tas pakāpeniski sadalās, veidojot osmija (VIII) oksīdu un fluorūdeņradi:



Visiem platīnmetāliem piemīt spilgti izteikta tieksme veidot kompleksos savienojumus.

246. Platīns. Dabā platīns (*platinum*) līdzīgi zeltam sastopams iezū kļiednēs graudiņu veidā, kuros vienmēr atrodas arī citu platīnmetālu piemaisījumi. Platīna saturs Zemes garozā ir tikai $5 \cdot 10^{-8} \%$ (pēc masas).

Platīns ir balts, spožs, kaļams metāls, kas gaisā nemainās, pat tad, ja to stipri karsē. Atsevišķas skābes uz platīnu neiedarbojas. Platīns šķīst karaļūdenī, taču ievērojami grūtāk nekā zelts.

No platīna tā grūtkūstamības un ķīmiskās stabilitātes dēļ izgatavo laboratorijas traukus — tīģeļus, bļodiņas, silītes u. c.

Ķīmiskajā rūpniecībā platīnu lieto ķīmiskās aparatūras korozijizturīgu detaļu izgatavošanai. Platīna anodus izmanto vairākās elektroķīmiskās ražošanas nozarēs (peroksisērskābes, perhlorātu, perborātu ražošanā). Platīnu plaši lieto par katalizatoru, it īpaši oksidēšanās-reducēšanās reakcijās. Platīns ir pirmais heterogēnais katalizators, kas pazīstams jau kopš XIX gs. sākuma. Tagad platīna katalizatorus izmanto sērskābes un slāpekļskābes ražošanā, ūdeņraža attīrīšanai no skābekļa piemaisījuma un vairākos citos procesos. No platīna izgatavo elektrisko krāšņu sildelementus un temperatūras mēraparātus (pretstības termometrus, termopārus). Ja platīns ir sīkdispersā stāvoklī, tajā samērā lielā daudzumā šķīst ūdeņradis un skābeklis. Pamatojoties uz to, ka platīnā šķīst ūdeņradis, platīnu izmanto ūdeņraža elektroda izgatavošanā (sk. 268. lpp.).

Lielākajā daļā platīna savienojumu tā oksidēšanas pakāpe ir $+2$ un $+4$. Šajos abos stāvokļos platīnam piemīt izteikta spēja veidot kompleksos savienojumus. Svarīgāka nozīme ir platīna (IV) savienojumiem.

Ja platīnu šķīdina karaļūdenī, iegūst *heksahloroplatīnskābi* jeb *heksahlorplatīn(IV)skābi* $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, kura, iztvaicējot šķīdumu, izdalās sarkanbrūnu kristālu veidā; šo kristālu sastāvs atbilst formulai $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Šīs skābes kālija sāls ir viens no vismazāk šķīstošajiem kālija sāļiem. Tāpēc šī sāls veidošanos izmanto ķīmiskajā analizē kālija konstatēšanai.

Ja heksahloroplatīnskābi karsē hlora plūsmā līdz 360°C temperatūrā, šī skābe sadalās, izdalot hlorūdeņradi un veidojot *platīna(IV) hlorīdu* PtCl_4 .

Pielejot $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ šķīdumam sārnu, rodas brūnas $\text{Pt}(\text{OH})_4$ nogulsnes. Šo vielu sauc par *platīnskābi*, jo, to šķīdinot sārmā, kas

ņemts pārākumā, veidojas sāls. Pazīstams arī *platīna(IV) oksīds* PtO_2 .

Platīna(II) hlorīdu PtCl_2 iegūst, laižot hloru pāri sīki sasmalcinātam platīnam. Šim savienojumam ir zaļgana krāsa, un tas nešķīst ūdenī.

Pie platīna(II) kompleksajiem savienojumiem pieder, piemēram, *tetracianoplatīn(II)skābe* $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Šīs skābes bārija sālim $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ piemīt spilgti izteikta fluorescences, ja uz to iedarbojas ultravioletais starojums vai rentgenstarojums; šo sāli izmanto rentģenoskopijā fluorescējošu ekrānu pārklāšanai.

247. Pallādijs. Irīdijs. Pallādijs (*palladium*) ir sudrabbalts metāls. Tas ir visvieglākais, vismīkstākais un vislabāk kaljamais platīnmetāls. Pallādijs izceļas ar spēju absorbēt ļoti lielu tilpumu ūdeņraža (līdz 900 tilpumu ūdeņraža uz 1 tilpumu metāla), pie tam saglabājas pallādija metāliskais izskats, tikai ievērojami palielinās tā tilpums, pallādijs kļūst lūstošs, un tajā viegli veidojas plaisas. Pallādija absorbētais ūdeņradis acīmredzot atrodas tādā stāvoklī, kas tuvs atomārajam stāvoklim, tāpēc tas ir ļoti aktīvs. Ar ūdeņradi piesātināta pallādija plāksnīte pārvērš hloru, bromu un jodu par halogēnūdeņražiem, reducē dzelzs(III) sāļus par dzelzs(II) sāļiem, dzīvsudraba(II) sāļus — par dzīvsudraba(I) sāļiem, sēra(IV) oksīdu — par sērūdeņradi.

No pallādija izgatavo dažus veidu laboratorijas traukus, kā arī ūdeņraža izotopu atdalīšanai izmantojamās aparatūras detaļas. Pallādija sakausējumus ar sudrabu lieto sakaru aparatūrā, piemēram, kontaktu izgatavošanai. Termoregulatoros un termopāros izmanto pallādija sakausējumus ar zeltu, platīnu un rodiju. Dažus pallādija sakausējumus lieto juvelierizstrādājumu izgatavošanā un zobārstniecībā.

Ja pallādiju uzklāj uz azbesta, porcelāna vai citiem katalizatoru nesējiem, to izmanto par katalizatoru daudzās oksidēšanās-reducēšanās reakcijās. Šo pallādiju īpašību izmanto gan laboratorijās, gan rūpniecībā dažus organisko savienojumu sintēzē. Pallādija katalizatoru izmanto ūdeņraža attīrīšanai no skābekļa zīmēm, kā arī skābekļa attīrīšanai no ūdeņraža zīmēm.

Kīmiskā ziņā pallādijs atšķiras no citiem platīnmetāliem ar ievērojami lielāku aktivitāti. Ja pallādiju karsē līdz sarkankvēlei, tas savienojas ar skābekli, veidojot oksīdu PdO , kas šķīst slāpekļskābē, karstā koncentrētā sērskābē un karā ūdenī.

Tāpat kā platīnam, arī pallādijs raksturīgas oksidēšanas pakāpes +2 un +4. Stabilāki ir pallādija(II) savienojumi. Lielākā daļa pallādija sāļu šķīst ūdenī un šķīdumos stipri hidrolizējas. *Pallādija(II) hlorīds* PdCl_2 šķīdumā ļoti viegli reducējas līdz brīvam metālam dažus gāzveida reducētāju, piemēram, oglekļa(II) oksīda iedarbībā. Uz to pamatojas pallādija(II) hlorīda izmantošana oglekļa(II) oksīda konstatēšanai gāzu maisījumos. Šo savienojumu izmanto arī par katalizatoru dažās oksidēšanās-reducēšanās reakcijās.

Irīdijs (*iridium*) atšķiras no platīna ar ļoti augstu kušanas temperatūru un ar vēl lielāku stabilitāti ķīmiskā ziņā. Uz irīdijs neiedarbojas ne atsevišķas skābes, ne karaļūdens. Bez tam irīdijs ievērojami pārspēj platīnu cietības ziņā.

Tīru irīdijs izmanto dažādu zinātniskām vajadzībām paredzētu aparātu izgatavošanai. Šim nolūkam izmanto arī sakausējumu, kurā ir 90% platīna un 10% irīdijs. No šāda sakausējuma izgatavoti starptautiskie metra un kilograma etaloni.

LITERATŪRA PADZIŅĀTAI VISPĀRĪGĀS
UN NEORGANISKĀS ĶĪMIJAS APĢŪSANAI

- Ahmetovs N.* Neorganiskā ķīmija. R., Zvaigzne, 1978. 656 lpp.
- Агафошин Н. П.* Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. М., Просвещение, 1973. 208 с.
- Ария С. М., Семенов И. Н.* Краткое пособие по химии переходных элементов. Л., Изд. ЛГУ, 1972. 142 с.
- Астахов К. В.* Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева. М., Знание, 1969. 79 с.
- Балезин С. А., Бесков С. Д.* Выдающиеся русские ученые-химики. 2-е изд. М., Просвещение, 1972. 222 с.
- Барнард А.* Теоретические основы неорганической химии. М., Мир, 1968. 361 с.
- Басоло Ф., Джонсон Р.* Химия координационных соединений. М., Мир, 1966. 196 с.
- Грей Г.* Электроны и химическая связь. М., Мир, 1967. 234 с.
- Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. 3-е изд. М.—Л., Химия, 1966. 631 с.
- Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. 3-е изд. М., Химия, 1976. 567 с.
- Зайцев О. С.* Химическая термодинамика к курсу общей химии. Изд. МГУ, 1973. 295 с.
- Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. 2-е изд. М., Высшая школа, 1970. 310 с.
- Карапетьянц М. Х.* Введение в теорию химических процессов. 2-е изд. М., Высшая школа, 1975. 320 с.
- Кемпбел Дж.* Почему происходят химические реакции. М., Мир, 1967. 158 с.
- Кемпбел Дж.* Современная общая химия. Т. 1—3. М., Мир, 1975.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Ч. 1—3. М., Мир, 1969.
- Красовицкая Т. И.* Электронные структуры атомов и химическая связь. М., Просвещение, 1972. 223 с.
- Краткая химическая энциклопедия. Т. I—V. М., Советская энциклопедия, 1961—1967.
- Кудрявцев А. А.* Составление химических уравнений. 4-е изд. М., Высшая школа, 1968. 359 с.
- Михайленко Я. И.* Курс общей и неорганической химии. М., Высшая школа, 1966. 664 с.
- Некрасов Б. В.* Основы общей химии. Т. 1 и 2. 3-е изд. М., Химия, 1973.
- Неницеску К.* Общая химия. М., Мир, 1968. 816 с.

Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М., Мир, 1968. 331 с.

Полинг Л. Общая химия. М., Мир, 1974. 846 с.

Реми Г. Курс неорганической химии. Т. I и II. М., Мир, 1963—1966.

Семишин В. И. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. М., Химия, 1972. 187 с.

Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М., Мир, 1968. 344 с.

Спайс Дж. Химическая связь и строение. М., Мир, 1966. 430 с.

Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. М., Атомиздат, 1969. 271 с.

Щукарев С. А. Неорганическая химия. Т. 1 и 2. М., Высшая школа, 1970—1974.

PERSONU RĀDĪTĀJS

Andrianovs K. 490
Anosovs P. 638, 645
Arēniuss S. 223, 224, 226
Avogadro A. 25—28, 31, 33, 303

Bagratjans P. 548
Baikovs A. 645
Bardins I. 645
Bazarovs A. 418
Bekerels A. 55
Beketovs N. 277
Bercēliuss J. 36, 38, 111, 116, 426
Bertlo M. 426
Boils R. 29
Bors N. 61, 64—67, 72, 77
Brauns R. 302
Buabodrāns L. 53
Busengo Z. 395
Butļerovs A. 112—114, 426—428, 574

Ciglers K. 474
Cvets M. 310, 311

Cedviks D. 58
Cernovs D. 639
Cernņajevs I. 573
Cugajevs L. 556, 664

Daltons D. 23, 24, 31
Debajs P. 121
Debrolji L. 68, 71—73
Derjagins B. 301, 316, 318
Devī H. 111, 116, 530
Devisons K. 68
Dilongs P. 34, 36
Djuārs Dž. 355, 547
Dubņņins M. 306, 311
Džermers L. 68

Einšteins A. 19, 61, 63, 66, 67, 302,
303
Endrjūss T. 202

Faradejs M. 283
Favorskis A. 448
Fēlings G. 459
Fersmanis A. 22, 337
Fervejs 316
Flodins P. 303
Fļorovs G. 94, 108
Frumkins A. 289

Gedroics K. 308
Gē-Lisaks Z. 25, 26, 31, 33, 222
Gibss Dž. 189—193, 266, 268, 295, 419,
513, 639
Glaubers I. 368
Grēms T. 300
Grinbergs A. 572, 574
Guldbergs K. 166

Heitlers V. 115—117
Henri V. 212, 213
Hess H. 161, 162, 193
Hunds F. 87, 135, 143, 564

Jakobi B. 261, 264, 265, 286

Kablukovs I. 224
Kanicāro S. 33, 34
Kavendišs G. 325
Kazanskis B. 450
Kekulē A. 449, 454
Kirnhofs K. 468
Klauss K. 663
Kosels V. 115, 562
Kučerovs M. 460
Kurnakovs N. 24, 522
Kiri I. 106, 107
Kiri P. 55
Kiri-Sklodovska M. 55, 56
Klapeirons B. 30, 44, 216
Kļečkovskis V. 91—94
Kolbe G. 426
Konsdens 311
Kumants E. 306
Kurčatovs I. 108

Landaus L. 318
Lavuazjē A. 18, 19, 325, 356
Le Sateljē A. 179, 181, 198, 203, 209,
217, 219, 249, 639
Libigs J. 114, 395
Lokjērs D. 635
Lomonosovs M. 17—20, 392
Londons F. 115—117
Lovics T. 213, 413
Lūiss G. 115

Ļebedevs S. 477

Magnuss A. 562
Mariots E. 29
Markovņikovs V. 428, 449
Martens P. 647
Mendeļejevs D. 21, 30, 34, 44, 46—54,
59, 202, 208, 216, 425, 491, 632
Morozovs N. 634
Mozli G. 58

Nilsons L. 53

Nekrasovs B. 574
Ņikoļskis B. 309

Osmonds F. 639
Ostvalds V. 228
Overbeks 316

Paracelzs T. 325
Pauli V. 84, 138, 140, 142, 503
Pavlovs M. 645
Perē M. 531
Perēns Z. 303
Peskovs N. 296
Pisarževskis L. 372
Planks M. 61, 65, 66
Platē A. 450
Porats L. 303
Pristlijs D. 356

Prjaniņņikovs D. 395
Ptī A. 34, 36

Ramzejs V. 634, 635
Rauls F. 217, 220, 221, 223, 224, 515
Rebinders P. 319, 320, 323, 324
Reiss F. 312
Relejs Dž. 634
Rezerfords E. 56—61, 72

Semjonovs N. 174, 175
Sībogs G. 108
Smoluhovskis M. 302, 303
Sodi F. 57
Stokss D. 303
Stoletovs A. 62

Šēle K. 340, 356, 625
Silovs N. 307
Šrēdingers E. 69, 80, 82, 116
Sveicers G. 470

Tartakovskis P. 68
Tomsons Dž. Dž. 55, 57
Tomsons Dž. P. 68

Vāge P. 166
Van der Vāls J. 151, 411
Vanthofs J. 216, 221—224, 226
Veimarns P. 300
Vēlers F. 426, 601
Vernadskis V. 22
Verners A. 550, 551, 553, 559, 560
Vinklers K. 53, 491
Vlasenko G. 301

Zeļinskis N. 306, 450
Zēmanis P. 80
Ziņins N. 471
Zommerfelds A. 66

Zansens P. 635
Zolio-Kiri F. 106, 107

- Absorbēcija 304
 Absorbēcijas kapacitāte 309
 Acetaldehīds 458—460
 Acetātšķiedra 469
 Acetātzīds 469, 480
 Acetilceluloze 469
 Acetilēnogļūdeņraži 446—448
 Acetilēns 433, 435, 436, 446—448
 Acetons 458, 460, 461
 Acidokompleksi 555
 Acikliskie savienojumi 439
 Adendi sk. Ligandi
 Adsorbēcija 304—307, 412, 413
 — jonu apmaiņas 307—310
 — molekulārā 304—307
 Adsorbenti sk. Sorbenti
 Aerosoli 293
 Ahāts 483
 Aizliegtā zona 505
 Aizsargkoloīdi 297
 Akmeņogles 422—424
 Aktīnijs 607, 610—612
 Aktinoīdi (aktinīdi) 49, 94, 607, 610—612
 Aktīvā ogle 306, 307, 412, 413
 Aktivācijas enerģija 167
 Aktīvais komplekss 170
 Aktivitāte, jonu, 230
 Aktivitātes koeficients 230, 231
 Akumulatori 261
 Akumulators, dzelzs-niķeļa, 662
 — kadmija-niķeļa 662, 663
 — sudraba-cinka 545
 — svina 499, 500
 Akvokompleksi 208, 554, 555, 572
 Alabastrs 368
 Alanīns 471
 Alauni 369, 605, 622, 624, 656
 Aldehidgrupa 459
 Aldehīdi 441, 458—460
 Alfa stari 56
 Alicikliskie savienojumi 440
 Alifātiskie savienojumi 439
 Alitēšana 524, 604
 Alkadiēni 446
 Alkāni 442
 Alkēni 446
 Alkīni 446
 Alkoholāti 455
 Alkoholi 456, 457
 Alotropija 22
 Aluminātcements 490
 Alumināti 603—605
 Alumīnija hidrīds 602
 — hidroksīds 604, 605
 — hlorīds 251, 605
 — iegūšana 601
 — karbīds 413
 — oksīds 600, 601, 603, 604
 — sakausējumi 540, 603, 604
 — sulfāts 585, 605
 Alumīnijs 276, 277, 596, 597, 600—605
 Aluminotermija 510
 Alumosilikāti 480, 485
 Alunīts 600
 Alva 408, 492—496
 Alvas akmens 492
 — alotropija 493
 — sakausējumi 492, 540
 Alvpaskābe 493
 Alyskābes 494, 495
 Amalgamas 534, 536, 593
 Amerīcijs 610
 Ametists 483
 Amfotērie hidroksīdi 233, 245
 Amīdgrupa 472, 479
 Amīdi, metālu, 379
 Amināti 554
 Amīni 441, 470, 471
 Aminoetiķskābe 471
 Aminoskābes 442, 471—473
 Aminospirti 442
 Amofoss 401
 Amonija hidroksīds 229, 380, 381
 — hlorīds 380—382
 — jons 125, 380
 — nitrāts 382, 393
 — nitrīts 377, 381
 — sulfāts 382
 Amonjaka iegūšana 179, 180, 378, 382—385
 — molekulas uzbūve 125, 129
 — oksidēšana 256, 257, 379, 393, 394
 — termodinamiskie raksturlielumi 193
 Amonjakāti 554
 Amonjaks 378—382

- Amorfais stāvoklis, vielu, 157
 Analīze, dispersitātes, 300—303
 — fizikālķīmiskā 522, 523
 — luminiscentā 591
 — sedimentācijas 303
 Anhidrīdi 39
 — organisko skābju 441
 Anhidrīts 369
 Anīds 479, 480
 Anilīns 470, 471
 Anizotropija 153
 Anjoni 96, 223, 586
 Anjonīti 308, 309
 Anodprocesi 281, 282
 Anods 262, 280—282
 Anodšķīšana 282
 Antifrīzi 457
 Antimona hidrīds 405
 — oksīdi 405, 406
 — spīde 404
 — sulfīdi 406
 Antimonāti 406
 Antimonīdi 405
 Antimonilgrupa 405
 Antimonīts 404
 Antimonpaskābe 405
 Antimons 376, 404—406
 Antimonskābe 406
 Antracēns 450
 Antracīts 423, 424
 Apatīts 395
 Arēni 449
 Argentīts 544
 Argons 633—636
 Aromātiskie ogļūdeņraži 449—454
 Aromatizācija, ogļūdeņražu, 450
 Arsēna hidrīds 402
 — oksīdi 402, 403
 — spogulis 402
 — sulfīdi 404
 Arsenāti 403
 Arsenīdi 402
 Arsenīti 402
 Arsenopirīts 401
 Arsēnpaskābe 402
 Arsēns 376, 401—404
 Arsēnskābe 403
 Arsīns 402
 Astats 333, 335
 Atoma kodola lādiņš 58, 59
 — kodols 58, 59, 100
 — masas defekts 101
 — uzbūve 100—102
 Atomārā siltumkapacitāte 34
 Atomārās orbitāles 81
 Atomāro orbitāļu hibridizācija 130—134
 Atomi, iezīmētie, 102
 — daudzelektronu 82, 83
 — tiltiņveida 557, 578, 599, 602
 Atommasa 33, 34
 Atommasas noteikšanas metodes 33—36
 Atomspektri 59—61
 Atomu efektīvais lādiņš 120, 145
 — elektronstruktūra 64, 65, 84—95
 — izmēri (rādiusi) 95, 96, 607, 609
 Atsāļošana, ūdens, 586
 Austenīts 640, 642—644, 650
 Austenītu sakausējumi 653
 Avogadro skaitlis 27
 Azbests 485, 581
 Azīdi 386
 Bagātināšana, rūdu, 510
 Balinātājkaļķi 348
 Bārija sulfāts 239, 368, 586
 Bārijs 575, 576, 586
 Barīta ūdens 586
 Barīts 586
 Bāzes 39, 233
 Benzīns 444, 445
 Benzols 449—454
 Benzoskābe 462
 Berilija halogenīdi 131, 132, 578, 579
 — sakausējumi 541
 Berilijs 575—579
 Berils 576
 Berklijs 610
 Berlīnes zilais 658
 Bertolē sāls 349
 Besemera process 647, 648
 Beta stari 56
 Betons 489
 Bismuta hidrīds 406
 — oksīdi 406
 — spīde 406
 Bismutāti 407
 Bismutilgrupa 407
 Bismutīns 406
 Bismuts 376, 406, 407
 Blīvums, gāzes relatīvais, 28
 — strāvas 281
 — varbūtības 70
 Boksīti 600, 601
 Bora halogenīdi 132, 598
 — karbīds 414, 598
 — oksīds 487, 599
 Boraks 213, 600
 Borāni 598, 599
 Borāti 600
 Borēšana 597
 Borīdi 598
 Bors 596—600
 Borskābes 597, 600
 Borūdeņraži 598, 599
 Brauna kustība 302, 303
 Braunīts 628

- Broma savienojumi, skābekli saturošie, 352
 Bromapskābe 352
 Bromīdi 346
 Broms 333—341, 346, 352
 Bromskābe 352
 Bromūdeņradis 193, 341—346
 Bromūdeņražskābe 232
 Bronza 540, 541
- Celestīns 586
 Cēlgāzes 354, 355, 633—636
 Celuloze 467—470
 Cementīts 414, 640, 642—644, 650
 Cements 489, 490
 — skābesizturīgais 490
 Cērijs 608
 Cēzijs 530—533
 Cianīdi 422
 Cianūdeņražskābe (ziļskābe) 229, 421, 422
 Ciete 467, 468
 Cietums, ūdens, 197, 583—586
 Cikloalkāni 449
 Cikloparafīni 449
 Cinka hidroksīds 239, 590, 591
 — māns 360, 588
 — vitriols 591
 Cinkāti 590
 Cinks 586—591
 Cinobrs 592
 Cirkalojs 617
 Cirkonijs 511, 615, 617, 618
 Cukuri 465—467
- Čuguna ražošana 644—647
 Čuguns 638, 644—647
 — augstas izturības 654
 — baltais 654
 — kaļamais 654
 — pelēkais 654
- Dabasgāze 422—424
 Dakrons 479
 Dēdēšana 486
 Defekts, masas, 101
 Defolianti 384
 Degšana 357
 Dehidrogenēšana, ogļūdeņražū, 446
 Deitērijs 102, 109, 110, 325
 Dekstrīns 468
 Desorbija 307
 Diagramma, stāvokļa, sistēmas *dzelzs-ogleklis*, 640—644
 — ūdens stāvokļa 200—203
 Diagrammas, metālisko sistēmu stāvokļa, 513—523
- Diagrammas *sastāvs-īpašība* 522, 523
 Dialīze 300
 Diamagnētiskās vielas 137
 Diborāns 599
 Diciāns 421
 Dielektriķi 505
 Dietilēteris 458
 Difilās molekulas 298, 305
 Difosfāti 400
 Difosforskābe 399, 400
 Difūzija 214, 302, 303
 — vienusējā 214, 215
 Dihidrogēnfosfāti 399
 Dihromāti 622—624
 Dihromskābe 622
 Diketoni 442
 Dimants 153, 409, 410
 Diolefīni 446
 Dipoli, acumirkļīgie, 152
 — inducētie 151
 Dipolmoments 120—122
 Dipols 120
 Disaharīdi 467
 Dislokācijas 156, 157, 508, 509
 Disociācija, elektrolītiskā 223—232
 — fotoķīmiskā 174
 — komplekso savienojumu 568—570
 — termiskā 203, 260
 Disociācijas konstante 227—229
 — pakāpe 226, 228—230
 Dispersā fāze 209
 Dispersās sistēmas 290—324
 Dispersijas vide 290, 291
 Dispersitātes analīze 300—303
 Disperso sistēmu koagulācija 296, 315—319
 — — stabilitāte 296, 315—319
 — — stabilizācija 297, 298, 315—319
 — — struktūru veidošanās 319—323
 Disproporcionēšanās 259
 Disprozijs 608
 Disulfāti 369
 Diuranāti 612
 Diurānskābe 612
 Dolomīts 579
 Domnas process 645—647
 Dubultsāji 41
 Dubultslānis, elektriskais, 312—315
 Duralumīnijs 603
 Dzeltenais asinssāls 657, 658
 Dzelzs 636—659
 — cianīdu savienojumi 657, 658
 — hidroksīdi 655, 657
 — (III) hlorīds 656
 — hromīts 620
 — iegūšana 512
 — īpašības, fizikālās, 638, 639
 — — ķīmiskās 654—659
 — karbīds sk. Cementīts
 — karbonāts 637, 656

- Dzelzs karbonili 420, 421, 512, 659
 — kolčedāns sk. Pirīts
 — kristālrežģis 506, 639
 — mīnijs 657
 — oksīdi 193, 655—657
 — sakausējumi 637, 638, 651—654
 — sulfāti 655—657
 — špats 417
 — vitriols 369, 655
 Dzelzsrūda, brūnā, 637
 — magnētiskā 637
 — sarkanā 637
 Dzīvsudraba hlorīdi 269, 345, 594, 595
 Dzīvsudrabs 586, 587, 592—595
- Ebonīts** 361
Ebulioskopiskā konstante 220
Efektīvais lādiņš, atoma, 120, 145
Efekts, fotoelektriskais, 61—63
 — *Rebindera* 323, 324
 — *Zēmana* 80
Eiņšteinis 108, 610
Eiropijs 608
Eitektiskais sakausējums (eitektika)
 515, 516
Eitektoīds 642
Eksotermiskās reakcijas 159, 160
Ekstrakcija 211
Ekvivalentmasa 31, 36, 43
Ekvivalents 31, 32, 43
Elektrods, kalomela, 269
 — stikla 310
 — sudraba hlorīda 269
 — ūdeņraža 268, 269
Elektrodu potenciāli 266—276
Elektrodzinēj spēks 263
Elektroekstrakcija 285
Elektroforēze 312, 315
Elektrokinētiskais potenciāls 313
Elektrokinētiskās parādības 312—315
Elektrolīti 221—251
 — stiprie 226, 229—232
 — vājie 226, 229
Elektrolītiskā disociācija 223—232
 — rafinēšana 285
Elektrolīze 279—286
Elektrona ierosinātais stāvoklis 85
 — lādiņš 55
 — satveršana 103—105
 — viļņu funkcija 69, 70
Elektronegativitāte 119, 120
Elektroni, ierdinošie, 140
 — saistošie 139
Elektronogrāfija 68
Elektrons 55
Elektrontieksme 99, 100
Elektronu difrakcija 68, 69
 — enerģijas apakšlīmeņi 74
 — — līmeņi 73
- Elektronu gāze** 504
 — korpuskulu-viļņu duālisms 64, 67—69
 — mākoņi 70, 74—79
 — — hibridizētie 130—134
 — mākoņu formas 74—79
 — — robežvirsmas 75—79
Elektroosmoze 312—315
Elementi, galvaniskie, 260—266, 589, 590
 — pārejas 92, 613—632
Elementorganiskie savienojumi 427, 441, 442
Elements, ķīmiskais, 21, 22, 102
Elementu izplatība dabā 22, 23
Eluēti 307
Eluēšana 307
Elļas, žūstošās, 464, 465
Emulsijas 293
Enanti 480
Endotermiskās reakcijas 160
Enerģija, aktivācijas, 167
 — atomizācijas 278
 — brīvā 190
 — *Gibsa* 190—193, 207, 266, 295, 386, 387, 639, 640
 — iekšējā 159, 186
 — jonizācijas 97—99
 — kodola saites 101
 — saites pārraušanas 111
 — sašķelšanās 564
 — virsmas 295
Entalpija 188, 189
 — rašanās 193
Entropija 189—191
Erbijs 608
Esteri 441, 456, 463—465
Esterificēšanas reakcija 463
Esteru hidrolīze 463, 464
Etanols 456, 457
Etāns 431, 443, 446
Eteri 441, 458
Etiķskābe 229, 461, 462
Etilēnglikols 457
Etilēnogļūdeņraži 446—448
Etilēns 433, 434, 436, 446—448, 457, 474
Etilspirts 456, 457
- Fāze** 164
 — dispersā 209
Fēlinga šķīdums 459
Fenolāti 455
Fenolformaldehīdsveķi 478
Fenoli 441, 455—458, 478
Fenoplasti 478
Ferāti 659
Ferīti 608, 658
Ferīts 640—642, 650

- Fermenti 172, 427
 Fermijs 610
 Ferohroms 620
 Ferotitāns 616
 Ferovanādijs 618
 Filtri, membrānu, 302
 Flotācija 510
 Fluora savienojumi, skābekli saturošie, 193, 346, 347
 Fluorapatīts 334
 Fluorīdi 343
 Fluorīds, skābekļa, 346, 347
 — slāpekļa 379, 380
 Fluorīts 334
 Fluoroberilāti 579
 Fluoroplasts 475, 476
 Fluors 333—340
 Fluorūdeņradis 193, 341—346
 Fluorūdeņražskābe 229, 343, 344
 Formaldehīds 458, 460, 478
 Formalīns 460
 Fosfāti 399
 Fosfins 397
 Fosfonija jons 397
 Fosfora alotropija 396, 397
 — oksīdi 398
 Fosforīts 395, 581
 Fosforpaskābe 398
 Fosfors 376, 395—401
 Fosforskābes 398—400
 Fosgēns 420
 Fotoelektriskais efekts 61—63
 Fotoni 61
 Fotostrāva 62
 Francijs 59, 530
 Freoni 340, 454
 Fruktoze 465, 467
 Fungicīdi 454
- Gadolīnijs 608
 Gaisa gāze 425
 Gais 354—357
 Gallijs 53, 596, 597, 605, 606
 Galmejs 417, 587
 Galvaniskie elementi sk. Akumulatori un Elementi, galvaniskie
 Galvanoplastika 286
 Galvanostēģija 286
 Gamma stari 56
 Garts 405, 496
 Gāze, elektronu, 504
 — jauktā 425
 — koksā 425, 442
 — naftas 442
 — purva 442
 — raktuvju 442
 — sprāgstošā 328
 — tvaika-gaisa 425
 Gāzes, inertās, 354, 355, 633—636
 — parciālais spiediens 30, 31
- Gazifikācija, ogļu pazemes, 425
 Gāzu blīvums, relatīvais, 28
 — konstante, universālā, 30
 — moltilpums 28
 — šķīdība 211—213
 Gāzveida kurināmais 424, 425
 Gell 294
 Gelu filtrācija 303, 304
 — hromatogrāfija 303, 304
 — veidošanās 294
 Germanāti 492
 Germānijs 53, 408, 491, 492
 Germānijūdeņraži 492
 Glaubersāls 213, 368
 Glazūra 489, 600, 610, 617
 Glicerīns 457, 464
 Glikoze 456, 457, 465—468
 Grafīts 155, 409—412
 Gumija 324, 361, 476
 Gutaperča 476
- Generatorgāze 424, 425
 Ģipsis 368, 581
- Hafnijs 59, 615, 618
 Halkopīrits 539
 Halkozīns 539
 Halogēnatvasinājumi, ogļūdeņražu, 440, 443, 451, 454
 Halogēni 333—352
 Halogēnu iegūšana 339—341
 — īpašības, fizikālās, 333—336
 — — ķīmiskās 336—339
 Hastelojs 661
 Hausmanīts 628
 Heksafluorosilīcijskābe 483
 Heksafluorosilikāti 483
 Heksaahloroplatīnskābe 665
 Helātu savienojumi 555, 556
 Hēlijs 56, 633, 635, 636
 Hemoglobīns 421, 550, 557
 Hemosorbija 304
 Heterocikliskie savienojumi 440
 Heterogēnās reakcijas 164, 172
 — sistēmas 164
 Heteropoliskābes 558, 626
 Hibridizācija, atomāro orbitāļu, 130—134
 Hidratācija 207—209
 Hidrāti 207—209, 226
 Hidrazīns 385
 Hidrīdi 327, 328
 — sārnu metālu 532
 — sārmezemju metālu 576
 Hidrīds, alumīnija, 602
 — antimona 405
 — arsēna 402
 — bismuta 406
 — kalcija 582

- Hidrogēnfosfāti 399
 Hidrogenizācija 329, 464
 Hidrogēnkarbonāti 415—417
 Hidrogēnsulfāti 368
 Hidrogēnsulfīti 365
 Hidroksīdi 40
 Hidroksilamīns 386
 Hidroksoalumināti 603, 604
 Hidroksoberilāti 577
 Hidroksocinkāti 590
 Hidroksokompleksi 555
 Hidroksoplumbīti 497
 Hidroksostannāti 495
 Hidroksostannīti 493
 Hidrolīze 246
 — esteru 463, 464
 — hlora 347
 — sāļu 246—251
 Hidrometalurģija 509
 Hidrosoli 293
 Hipohlorīti 347
 Hlora hidrolīze 347
 — nitrīds 379, 380
 — savienojumi, skābekli saturošie, 193, 346—351
 — šķīdība 213
 Hlorapskābe 347—350
 Hlorāti 349, 350
 Hlorīdi 345
 Hlorīns 475, 480
 Hlorkaļķi 348
 Hlorpaskābe 349, 350
 Hlors 333—340
 Hlorskābe 349, 350
 Hlorūdens 336
 Hlorūdeņradis 174, 193, 341—346
 Holmijs 608
 Homogēnās reakcijas 164
 — sistēmas 164, 165
 Homologi 431
 Homologu rindas 431, 443, 446, 449
 Hormoni 427
 Hromāti 622, 623
 Hromatogrāfija 310—312
 Hroms 620—624
 Hromskābe 622
- Iesals 456
 Ilmenīts 615
 Indīgās ķīmikālijas 454
 Indijs 596, 597, 605, 606
 Indikatori 241, 242
 — izotopu 102
 Inertās gāzes sk. Cēlgāzes
 Inhibitori, korozijas, 528
 Inkonels 661
 Insekticīdi 404, 454
 Intermetāliskie savienojumi 520
 Invars 661
- Iridijs 636, 663, 664, 667
 Iterbijs 608
 Itrijs 607, 608
 Izobārais (izobāri-izotermiskais) potenciāls sk. Enerģija, *Gibsa*
 Izomēri 114, 435—438
 Izomērija 114, 427, 435—438
 — komplekso savienojumu 559—561
 Izopoliskābes 557
 Izoprēns 446
 Izotoniskais koeficients 221, 222
 Izotopi 101, 102
- Jašma 483
 Jaunsudrabs 540
 Joda nitrīds 379
 — savienojumi, skābekli saturošie, 352
 Jodapskābe 352
 Jodīdi 346
 Jods 333—341, 345, 346, 352
 Jodskābe 352
 Jodūdeņradis 193, 341—346
 Jodūdeņražskābe 232, 345, 346
 Joni 95, 96, 223—231
 — bipolārie 472
 — kompleksie 542—544, 546, 547, 554
 Jonīti 308—310, 585, 586
 Jonu līdzsvars 227, 228, 242—245
 — mākonis 230
 — polarizācija 146, 562
 — reizinājums, ūdens, 240
 — režģi 154, 155
 — saite 115, 144—148
 — stiprums 231
 — vienādojumi 235—238
- Kadmēšana 592
 Kadmijs 586, 587, 592
 Kainīts 579
 Kalcija cianamīds 383, 384
 — hidrīds 582
 — hidrogēnkarbonāts 416, 583, 584
 — hidroksīds 416, 583
 — hlorīds 345
 — karbīds 383, 413, 414, 448, 581
 — karbonāts 239, 414, 416, 581—585
 — nitrāts 393
 — nitrīds 379
 — oksīds 193, 582
 — sulfāts 238, 239, 368, 369
 Kalcījs 575, 576, 581—586
 Kalifornijs 610
 Kālija cianīds 422
 — dihromāts 258, 528, 622, 624
 — hidroksīds 536
 — hlorāts 349, 350
 — hlorīds 345
 — hromāts 258, 528, 622

- Kālija karbonāts 418, 486.
 — nitrāts 393
 — perhlorāts 350, 532
 — permanganāts 258, 630—632
 — silikāts 484, 485
 — sulfāts 368
 Kālijs 530—533, 536, 537
 Kalomels 269, 594
 Kaļķakmens 416, 581
 Kaļķi, dedzinātie, 582
 — dzēstie 583
 — nedzēstie 582
 Kaļķūdens 416, 583
 Kaolīns 485, 486
 Kapilārā kondensācija 304
 Kaprons 479, 480
 Karaļūdens 392
 Karbamīds 418, 426
 Karbamīdsveķi 418
 Karbīdi 413, 628
 Karbīds, bora, 414, 598
 — dzelzs sk. Cementīts
 — kalcija 383, 413, 414, 448, 581
 — silīcija 414, 481
 — volframa 628
 Karbins 409
 Karbocikliskie savienojumi 439
 Karboksilgrupa 461
 Karbolskābe 458
 Karbonāti 415—418
 Karbonili, metālu, 420, 512, 662
 Karbonskābes 441, 461—463
 Karborunds 481, 482
 Karnalīts 334, 537, 579.
 Karnotīts 611
 Katalizatori 170
 Katalizators, *Ciglera*, 474
 Katalīze 170—172
 Katjoni 96, 223
 Katjonīti 308, 309, 585, 586
 Katodprocesi 280, 281
 Katods 262, 280
 Kaučuks 361, 476—478
 Kauperi 647
 Keramika 488, 489
 Ketoni 441, 458—461
 Kinētika, ķīmiskā, 165
 Kirijs 610
 Kizelgūrs 484
 Klatrāti 203, 634
 Koagulācija 296, 315—319
 Koagulācijas sliekšnis 318
 Kobalta arsenīds 659
 — spīde 659
 Kobalts 636, 637, 659, 660
 Kodolreakcijas 106—110, 175
 Kodols, atoma, sk. Atoma kodols
 Kodolspēki 100
 Kodoltermiskā sintēze 109
 Koeficients, aktivitātes, 230, 231
 Koeficients, *Henri*, 212
 — izotoniskais 221, 222
 — sadalījuma 211
 — šķīdības 209
 — temperatūras, reakcijas ātruma, 169
 Kokogle 412, 424
 Kokss 412
 — kūdras 423
 Kolčedāns, dzelzs, sk. Pirīts
 — sēra, sk. Pirīts
 — vara 539
 Koloīdi 296—300
 — apgriezeniskie 298, 299
 — asociatīvie 298
 — liofilie 298, 299
 — liofobie 296, 297
 — micelārie 298
 — neapgriezeniskie 296, 297
 Koloīdie šķīdumi 293, 294, 296—300
 Koloīdo šķīdumu novecošana 321
 Koloīdu koagulācija 296, 315—319
 — pārlādēšanās 314
 Kompleksie joni 542—544, 546, 547, 554, 591
 — savienojumi 542—544, 546, 547, 550—574, 579, 590, 591, 603, 621, 657, 658, 665, 666
 Komplekso savienojumu izomērija 559—561
 — — nomenklatūra 554—559
 — — stabilitāte 568—571
 — — uzbūve 550, 551, 559—561
 Kompleksioni 555, 556
 Koncentrācija, līdzsvara, 177
 — šķīdumu 205—207
 Koncentrācijas ietekme uz reakcijas ātrumu 165—167
 Kondensācija, kapilārā, 304
 Konstantāns 540, 661
 Konstante, disociācijas, 227—229
 — ebullioskopiskā 220
 — *Henri* 212
 — hidrolīzes 247, 248
 — krioskopiskā 220
 — ķīmiskā līdzsvara 177
 — nestabilitātes 569
 — *Planka* 61
 — reakcijas ātruma 166
 — stabilitātes 569
 — universālā gāzu 30
 Konverters 647
 Koordinācijas sfēra 551
 — skaitlis 155, 551, 553
 — teorija 550—554
 Koordinatīvi piesātināti savienojumi 553
 Kopels 540
 Korozija, metālu, 523—529
 — ūdeņraža 327
 Korozijas inhibitori 528

Korunds 193, 604
 Kovalentā saite sk. Ķīmiskā saite
 Krams 483
 Krekings 447
 Kriolīts 334, 601
 Krioskopiskā konstante 220
 Kriptons 633—635
 Kristālhidrāti 208, 210
 Kristāli 152, 153, 506—508
 Kristāli 506
 Kristāležģi 114, 154—156, 506
 Kristāls, kalnu, 483
 Kristālstikls 487
 Kristālu elementāršūna 155, 506
 — struktūras defekti 156, 157, 507, 508
 — uzbūve 153—156, 506—508
 Kritiskā masa 109
 — temperatūra 202
 — — šķīšanas 210
 Kritiskais punkts 202
 Krīts 416, 581
 Krons, dzeltenais, 622
 — zaļais 621
 Ksenons 633—635
 Ksenonskābe 634
 Ksilolīts 581
 Kūdra 422—424
 Kuprīti 543
 Kuprīts 541
 Kurčatovijs 94, 108, 615
 Kurināmais 422—425
 Kušņi 509, 645, 646
 Kvantu skaitlis 72—75
 — — galvenais 73
 — — magnētiskais 79—81
 — — orbitālais 74—79
 — — spina 82
 Kvarca stikls 487
 Kvarcs 483, 484
 Kvēpi 324, 412, 413

Kēdes reakcijas 109, 173—175
 Ķīmiskā kinētika 165
 — saite 111—150
 — — daudzcentru 134—136
 — — donorakceptora 125—127
 — — jonu 115, 144—148
 — — kompleksajos savienojumos 562—568
 — — kovalentā 115—119
 — — metāliskā 504
 — — nepolārā 119—123
 — — polārā 119—123
 — — ūdeņraža 148—150, 199, 455
 Ķīmiskās reakcijas, apgriezeniskās, 175—178
 — — eksotermiskās 159, 160
 — — endotermiskās 160

Ķīmiskās reakcijas, heterogēnās, 164
 — — homogēnās 164
 — — katalītiskās 170—172
 — — ķēdes 173—175
 — — neapgriezeniskās 175
 — saites piesātināmība 127
 — — virziens 127—130
 Ķīmiskie elektriskās enerģijas avoti 260—266
 Ķīmisko reakciju ātrums 163—170
 — — siltumefekts 159—163

Lantanoīdi (lantanīdi) 49, 606—610
 Lantāns 607—610
 Lateksi 300
 Laukšpati 485
 Lavšāns 462, 479
 Ledus 199, 200
 — sausais 414, 415
 Līdzsvars, jonu, 227, 228, 242—245
 — ķīmiskais 176—181
 Lielmolekulārie savienojumi 298—300, 473—480
 Ligandi 551, 553—557
 — bidentāti 553—555
 — monodentāti 553
 — polidentāti 553—555
 Ligandu koordinācijas ietekme uz īpašībām 571—574
 — savstarpējā ietekme 572—574
 Likumi, elektrolīzes, 283, 284
 — *Kļečkovska* 91—94
 Likums, atšķaidīšanas (*Ostvalda*), 228
 — *Avogadro* 25, 27, 33
 — *Boila—Mariota* 29
 — darbīgo masu 166
 — *Dilonga—Pti* 34
 — ekvivalentu 31, 32
 — enerģijas nezūdamības 161, 187
 — *Gē-Lisaka* 25, 29, 33
 — *Henri* 212, 213
 — *Hesa* 161, 162, 193
 — *Hunda* 87, 564
 — masas nezūdamības 18, 19
 — *Mendeļejeva* periodiskais 46—48, 59, 89
 — parciālo spiedienu (*Daltona*) 30
 — *Raula* 217, 221—224
 — sadalījuma 211, 311
 — sastāva pastāvības 23—25
 — skaldņu leņķu nemainības 153
 — *Stoksa* 303
 — tilpumu attiecību (*Gē-Lisaka*) 25, 33
 — *Vanhofa* 216, 221, 223, 224
 — vienkāršo attiecību 23—25
 Lineļa 464
 Liosoli 293
 Litijs 530—533

- Lodmetāls 493
 Lourensijs 610
 Luminiscence 159, 591
 Luminofori 591
 Lutēcijs 608
- Magnālijs** 603
 Magnēziālcements 581
 Magnēzijs 581
 Magnēzijs 417, 579
 Magnija hidroksīds 580
 — hlorīds 581
 — karbonāts 417, 581
 — nitrīds 379
 — oksīds 193, 580
 — silicīds 482
 — sulfāts 368, 580
 Magnijs 575, 576, 579—581
 Makromolekulas 298, 474
 Makrostāvoklis 183
 Malahīts 415, 539, 542
 Manganīns 540, 629
 Mangāns 628—632
 Mangānskābe 630
 Marmors 414, 416, 581
 Martenprocess 647
 Masa, kritiskā, 109
 Masas nezūdamības likums 18, 19
 — skaitlis 100
 Materiāli, metālkeramiskie, 626
 Mazuts 444
 Mendelejevijs 94, 108, 610
 Melhīors 540
 Mergēļi 489
 Metaalumināti 604, 605
 Metaalumīnijskābe 605
 Metafosfāti 399, 400
 Metafosforskābes 399, 400
 Metāli 38, 257, 501—529
 — grūti kūstošie 618
 — ļoti tīri 511, 512
 — melnie 638
 — retzemju 606—610
 — sārmu 530—537
 — sārmzemju 575, 576, 581—586
 Metālkeramiskie materiāli 626
 Metaloīdi 38
 Metālorganiskie savienojumi 441
 Metalotermija 510
 Metāls, jauktais, 609, 610
 Metālu elektrodu potenciāli 277
 — elektronstruktūra 501—505
 — iegūšana no rūdām 508—511
 — korozija 523—529
 — kristāliskā uzbūve 506—508
 — pasivēšana 277
 — plastiskums 501, 507, 508
 — spriegumu rinda 276—279
 Metalurģija 509
- Metāns 213, 429, 430, 442—444
 Metanols 455, 456
 Metilspirts 438, 439, 455, 456
 Metode, molekulāro orbitāļu, 137—144,
 502, 567, 568
 — valences saišu 117, 566, 567
 — — shēmu uzklāšanas 134—136
 Micellas 298, 313, 314
 Mikroelementi 544
 Mikromēslojumi 401, 544
 Mikrostavoklis 183
 Minerālmēsli 400, 401
 — kompleksie 401
 — vienkāršie 401
 Mīnijs 499
 Misiņš 540
 Molalitāte 206
 Molaritāte 205
 Molekula 20
 Molekulārās orbitāles 138—144
 Molekulāro orbitāļu metode 137—144,
 502, 567, 568
 Molekulas, aktīvās, 167
 — ar elektronu deficītu 578, 598, 602
 — difilās 298, 305
 — nepolārās 119—122
 — polārās 119—123, 224—226
 Molekulmasa 28—30, 37, 38, 43
 Molekulmasas noteikšanas metodes
 28—30, 37, 38, 216, 220
 Molekulu asociācija 149
 — uzbūve 111—150
 Molibdāti 626
 Molibdēna spīde 625
 Molibdenīts 625
 Molibdēns 620, 625, 626
 Molibdēnskābe 626
 Molmasa 27—30
 Mols 27
 Moltilpums, gāzes, 28
 Molu daļa 206
 Monacijs 607
 Monelmetāls 661
 Monosaharīdi 465, 466
 Mūmija 657
- Nafta 422—424, 444, 449, 450
 Naftalīns 450
 Nailons 479
 Nasturāns 611
 Nātrija cianīds 422
 — hidroģēnkarbonāts 417, 418
 — hidroksīds 535, 536
 — hlorīds 155, 334, 345
 — iegūšana 533
 — karbonāts 417, 418
 — nitrāts 377, 393
 — oksīds 534
 — peroksīds 534, 535

- Nātrija peroksiperoksīds 534
 — silikāts 484, 485, 487
 — sulfāts 209, 210, 213, 368
 — superoksīds 534
 — tetraorāts 213, 600
 — tiosulfāts 213, 372, 373
 Nātrijs 530—536
 Nefelīns 600, 601
 Neitralizācijas reakcijas 237, 238
 Neitrons 100, 101
 Nemetāli 38, 258
 Neodīms 608
 Neons 633, 635, 636
 Nepiesātinātie savienojumi 439, 446—
 448
 Neptūnijs 108, 610
 Nihroms 661
 Nikelīns 661
 Niķelis 636, 637, 660—663
 Niķeļa-arsēna spīde 660
 — arsenīds 660
 — karbonils 420, 512
 — sakausējumi 661
 Nimoniks 661
 Niobijs 618—620
 Nitrāti 393
 Nitrešana 392
 Nitrīdi 379, 380
 Nitrīti 390
 Nitroceluloze 469
 Nitroetilēnglikols 457
 Nitrofoskā 401
 Nitroglicerīns 457
 Nitronija jons 390
 Nitrons 476, 480
 Nitrosavienojumi 441, 451
 Nobēlijs 610
 Normalitāte, šķīdumu, 205
 Nuklons 104
- Ogle, aktīvā, 306, 307, 412, 413
 — kaulu 412, 413
 Ogleklis 408—425
 — amorfais 412
 Oglekļa alotropija 409—413
 — (II) oksīds 193, 413, 418—421
 — (IV) oksīds 193, 213, 354, 355,
 413—418
 Ogles 412, 413, 422—424
 Oglehidrāti 465—469
 Oglekābe 229, 415
 Ogļūdeņraži 440, 442—454
 — aromātiskie 449—454
 — nepiesātinātie 446—448
 — piesātinātie 442—445
 — — cikliskie 449
 Ogļūdeņražu aromatizācija 450
 — dehidrogenēšana (dehidrogenāzā-
 cija) 446
- Ogļūdeņražu halogēnatvasinājumi 440,
 443, 451, 454
 — krekingš 447
 — pirolīze 448
 Oksidēšana 253—257
 Oksidēšanas pakāpe 252, 253
 Oksidēšanās-reducēšanās dualisms 259,
 260
 — — reakcijas 252—258
 Oksidētāji 254, 257, 258, 275, 276
 Oksidētība 252
 Oksīdi 38, 39
 Oksiskābes 442
 Oktānskaitlis 445
 Olbaltumvielas 472, 473
 Olefīni 446
 Oleīnskābe 462
 Oleums 369
 Orbitāles sk. Atomārās orbitāles, Mo-
 lekulārās orbitāles
 Organiskie savienojumi 38, 426—480
 — — acikliskie 439
 — — alicikliskie 440
 — — aromātiskie 440, 449—454
 — — heterocikliskie 440
 — — skābekli saturošie 441
 — — slāpekli saturošie 441, 470—473
 Organisko savienojumu klasifikācija
 439—442
 — — uzbūve 428—439
 Organosoli 293
 Orloni 476
 Ortoborskābe 600
 Ortofosfāti 399
 Ortofosforskābe 229, 398, 399
 Ortojordkābe 352
 Ortoklāzs 485, 486
 Ortosilīcijskābe 484, 490
 Osmijs 636, 663—665
 Osmotiskais spiediens 215, 216, 221—
 223
 Osmeze 213—216
 Ozons 357—359
 Ožamais spirts 378
- Pakāpe, disociācijas, 226, 228—230
 — dispersitātes 291, 292
 — hidrolīzes 247, 248
 — oksidēšanas 252, 253
 — polimerizācijas 474
 Pallādijs 636, 663, 664, 666
 Palmitīnskābe 462
 Parafīni 442, 444
 Paramagnētiskās vielas 137
 Parciālais spiediens 30, 31
 Parīzes zaļais 542
 Pārziņošana 464
 Pasivēšana, metālu, 277
 Peptīdgrupa 472

- Peptizācija 321
 Perbromāti 352
 Perbromskābe 352
 Perhidrols 330
 Perhlorāti 350
 Perhlorokābe 350
 Perhlorvinilsveķi 475
 Perjodāti 352
 Perjodskābe 352
 Perliņš 642—644, 650
 Perlons 479
 Permalojs 661
 Permanganāti 630—632
 Permangānskābe 232, 629
 Pernica 465
 Peroksīdi 331
 Peroksīds, ūdeņraža, 229, 330—332
 Peroksisērskābe 330, 372
 Peroksiskābes 372
 Perrenāti 632
 Perrēnijskābe 632
 Persulfāti 372
 Petroleja 444
 Petrolēteris 444
 Pienskābe 437, 462
 Piesātinātie savienojumi 439, 442—445
 Pirīts 360, 364, 637
 — flotācijas 369
 — ogļainais 370
 Pirofosfāti 400
 Pirofosforskābe 399, 400
 Pirolīze 448
 Piroluzīts 628
 Pirometalurģija 509
 Pirosērskābe 369
 Piroulfāti 369
 Pī saite 128, 434, 435
 Plastmasas 473, 475, 478
 Platīnīts 661
 Platīnmetāli 636, 663—667
 Platīns 636, 663—666
 Platīnskābe 665
 Plumbāti 498
 Plumbīti 497
 Plutonijs 108, 610, 612
 Polarizācija, elektroķīmiskā, 287—289
 — jonu 146, 562
 Poliakrilāti 476
 Poliakrilnitrils 476
 Poliamīdi 472, 479
 Poliamīdsveķi 479
 Poliestersveķi 478, 479
 Polietilēns 474
 Polifosfāti 399
 Polifosforskābes 399, 400
 Polihalogenīdi 558
 Polikondensācija 473, 478, 479
 Polikumulēns 409
 Polimēri 149, 473—480
 Polimerizācija 473—475
 Polipeptīdi 472
 Polipropilēns 475
 Polisaharīdi 467—469
 Polistirols 475
 Polisulfīdi 364
 Politetrafluoretilēns 475, 476
 Politionāti 373
 Politionskābes 373
 Polivinilhlorīds (polihlorvinils) 475
 Polonijs 55, 353
 Postulāti, *Bora*, 64—66
 Potaša 418, 486
 Potenciāls, elektrodu, 266—276
 — elektrokinētiskais 313
 — izobārais (izobāri-izotermiskais) sk.
 Energija, *Gibsa*
 — jonizācijas 97—99
 — starpfažu 313
 Pozitrons 104
 Prazeodīms 608
 Precipitāts 401
 Princips, *Le Sateljē*, 181, 198, 203, 209
 — *Pauli* 84, 138, 142
 Prometijs 59, 608
 Propāns 431, 443
 Propionskābe 461
 Protaktīnijs 610
 Protijs 325
 Protons 100, 101
 Pulvermetalurģija 625, 626
 Purva gāze 442
 Puscaurlaidīgas membrānas 214, 215
 Pusvadītāji 505
 Putas 293

 Rādijs 55—57, 575
 Radikāļi 173
 Radioaktīvās rindas 105, 106
 Radioaktivitāte 55—57, 102—106
 — mākslīgā 106—110
 Radons 57, 633—635
 Reakcija, *Kučerova*, 460
 — sudraba spoguļa 459
 — *Ziņina* 470, 471
 Reakcijas iznākums 178
 — ķēdes 109, 173—175
 — neitralizācijas 237, 238
 — oksidēšanās-reducēšanās 252—258
 — polikondensācijas 473
 — polimerizācijas 448, 473
 Reaktīvs, *Sveicera*, 470
 Reducēšana 253—257
 Reducētāji 254, 257, 258
 Reizinājums, šķīdības, 238—240
 Rēnijs 59, 628, 632
 Rentgenstruktūranalīze 154, 552
 Retzemu metāli 606—610
 Rinda, metālu spriegumu, 276—279

- Rinda, spektrokīmiskā, 564
 Rindas, homologu, 431, 443, 446, 449
 — radioaktīvās 105, 106
 Robežspraigums 295
 Rodijs 636, 663, 664
 Rubīdijs 530—533
 Rubīns 604
 Rūdas 509
 Rūdu bagātināšana 510
 Rutēnijs 636, 663, 664
 Rutils 615
- Safīrs 604
 Saharoze 467
 Saite, ķīmiskā, sk. Ķīmiskā saite
 Sakausējumi 512, 513
 — alumīnija 540, 603, 604
 — dzelzs 637, 638, 651—654
 — niķeļa 661
 Sakausējumu diagrammas *sastāvs-īpašība* 522, 523
 — stāvokļa diagrammas 513—523, 640—644
 Salicilskābe 463
 Salmiaks 382
 Salpetri 377, 383, 393
 Sālsskābe 232, 344, 345
 Sāļi 41—43, 233, 234
 — bāziskie 41, 234
 — divkāršie 41
 — jauktie 41
 — normālie 41
 — skābie 41, 233
 Sāļu hidrolīze 246—251
 — nomenklatūra 41—43
 — šķīdība 237
 Samārijs 608
 Sarecēšana 299
 Sarkanais asinsšāls 658
 Sārmi 40
 Sārnu metāli 530—537
 Sārmzemju metāli 575, 576, 581—586
 Sārņi 509, 645, 646
 Savienojumi, elementorganiskie, 427, 441, 442
 — kompleksie 542—544, 546, 547, 550—574, 579, 590, 591, 603, 621, 657, 658, 665, 666
 — lielmolekulārie 298—300, 473—480
 — mainīga sastāva 24, 25
 — metālorganiskie 441, 445
 — organiskie 38, 426—480
 — silīcijorganiskie 442, 490, 491
 Sedimentācija 303
 Sedimentācijas analīze 303
 Sefadekss 303
 Selenāti 375
 Selenīdi 374
 Selēnpaskābe 374
- Selēns 353, 354, 373—375
 Selēnskābe 375
 Selēnūdeņradis 374
 Sēra halogenīdi 373
 — iegūšana 360
 — (IV) oksīds 193, 364, 365, 369, 370
 — (VI) oksīds 193, 366
 — ziedi 360, 362
 Sērogleklis 421
 Sērpaskābe 229, 364, 365
 Sērs 353, 354, 360—373
 — monoklinālais 360, 361
 — plastiskais 361
 — rombiskais 360, 361
 Sērskābe 232, 366—371
 Sērskābes iegūšana 369—371
 Sērūdeņradis 362—364
 Sērūdeņražskābe 229
 Sfēns 615
 Siderīts 417, 637
 Sietanalīze 300, 301
 Sigma saite 128, 433—435
 Sikatīvs 465
 Silāni 482
 Silīciīdi 482
 Silīcija dioksīds 193, 480, 483, 484
 — karbīds 414, 481
 — tetrafluorīds 483
 — tetrahlorīds 482
 Silīcijorganiskie savienojumi 442, 490, 491
 Silīcijs 408, 480—491
 Silīcijskābes 229, 480, 484, 485
 Silīkagēls 306, 307, 484
 Silīkāti 480, 484—486
 Siltumefekts, reakcijas, 159—163
 — šķīšanas 208, 209
 Siltumkapacitāte, atomārā, 34
 Siltums, rašanās, 160
 — sadegšanas 161
 — šķīšanas 207
 Siltumspēja 424
 Silumīns 603
 Silvinīts 537
 Silvīns 334
 Sistēmas *dzelzs-ogleklis* stāvokļa diagramma 640—644
 — heterogēnās 164
 — homogēnās 164
 — kapilāri dispersās 295
 Sītāli 488
 Skābeklis 353—359
 Skābekļa fluorīds 346, 347
 — molekulas uzbūve 143, 144
 — šķīdība 213
 Skābeņskābe 462
 Skābes 40, 41, 232
 Skaitlis, *Avogadro*, 27
 — koordinācijas 155, 551, 553
 — masas 100

- Skaldnība 153
 Skandījs 53, 607, 608
 Skudrskābe 420, 461
 Slāpekļis 376—395
 Slāpekļa elektronegativitāte 120
 — fluorīds 379, 380
 — hlorsīds 379, 380
 — iegūšana 377
 — oksīdi 126, 127, 193, 386—390
 — oksīdu termodinamiskie raksturlie-
 lumi 193
 — riņķojums dabā 394, 395
 — šķīdība 213
 Slāpekļpaskābe 229, 259, 390
 Slāpekļskābe 232, 390—394
 Slāpekļskābes iegūšana 393, 394
 — sāļi 393
 Slāpekļūdeņražskābe 386
 Smagais ūdens 203, 204
 Soda 417, 418
 — dzeramā 418
 — kalcinētā 418
 — kaustiskā 535
 Solāreļļa 444
 Soli 293
 Solvatācija 207
 Solvāti 207, 226
 Sorbcija 304—307
 — dinamiskā 307
 — statiskā 307
 Sorbenti 304
 Spektrālanalīze 61
 Spektrokīmiskā rinda 564
 Spektrs 60, 61
 Spiediens, disociācijas, 582, 583
 — gāzes parciālais 30, 31
 — kritiskais 202
 — osmotiskais 215, 216, 221—223
 — šķīdumu tvaika 216—218
 — ūdens tvaika 201
 Spins 87, 115, 116
 Spirti 441, 455—458
 — daudzvērtīgie 457
 — divvērtīgie 442, 457
 — vienvērtīgie 456, 457
 Spirts, hidrolīzes, 457
 — koka 456
 — ožamais 378
 Spontānā dalīšanās 103, 105
 Sprāgstošā gāze 328
 Stabilitāte, komplekso savienojumu,
 568—571
 Standartlielumi, termodinamiskie, 192—
 194
 Standartpotenciāli, elektrodu, 267—275
 Standartstāvoklis 192
 Staniols 493
 Stannīti 493
 Starpmolekulārā mijiedarbība 151
 Stearīnskābe 462, 464
 Stehiometrija 32
 Stellīts 627, 659
 Stibīns 405
 Stikla elektrodi 310
 Stiklplastī 488
 Stikls 157, 310, 486—488
 — kvarca 487
 — organiskais 475, 476
 — šķidrāis 484
 — šķīstošais 484
 Stirols 450, 477, 478
 Stronciānīts 586
 Stroncijs 575, 576, 586
 Struktūrviskozitāte 322
 Sublimācija 202, 203
 Sublimāts 345, 595
 Sudraba (I) bromīds 239, 546, 547
 — (I) hlorsīds 239, 345, 546, 547
 — (I) jodīds 239, 546
 Sudraba kompleksie savienojumi 546,
 547
 — (I) nitrāts 546
 — oksīdi 545, 546
 — spīde 544
 Sudrabs 537, 538, 544—547
 Sulfāti 368, 369
 Sulfīdi 363, 364
 Sulfīti 365
 Sulfoskābes 451
 Superfosfāts 400
 Suspensijas 293, 302, 303
 Suspensoīdi 296, 297
 Sveķi, kondensācijas, 478, 479
 — polimerizācijas 474—476
 Svina akumulators 499, 500
 — cukurs 498
 — (II) oksīds 496, 497
 — spīde 360, 496
 Svins 408, 496—499
 Šēlīts 627
 Šķīdība 209—213, 237
 Šķīdumu uzbūve 158
 Šķīdumi 204—220
 — elektrolītu 221—251
 — koloīdie 293, 294, 296—300
 — pārsātinātie 213
 — piesātinātie 205
 Šķīdumu koncentrācija 205—207
 — osmotiskais spiediens 215, 216,
 221—223
 — sasaldēšana 218—220
 — tvaika spiediens 216—218
 — viršana 218—220
 Šķiedra, stikla, 488
 — viskozēs 469, 480
 Šķiedras, dabiskās, 479
 — ķīmiskās 479, 480
 — maksīgās 469, 470, 479, 480
 — sintētiskās 479, 480

- Talks 581
 Tallijs 596, 597, 605, 606
 Tantāls 618—620
 Tauti 464, 465
 Tauskābes, augstākās, 462
 Tautomērija 467
 Teflons 340, 475, 476
 Tehnēcijs 59, 108, 628
 Telurīdi 374
 Telūrpaskābe 374
 Telūrs 353, 354, 374, 375
 Telūrskābe 375
 Telūrūdeņradis 374
 Temperatūra, kritiskā, 202
 — — šķīšanas 210
 Teorija, *Bora*, 64—67
 — elektrolītiskās disociācijas 223, 224
 — koordinācijas 550—554
 — kristāliskā lauka 562—566
 — ķīmiskās uzbūves, *Butļerova*, 112, 428—439
 — protolītiskā 234
 — šķīdumu, *Mendelejeva*, 208, 224
 Tērauda atļaidināšana 649—651
 — cementācija 651
 — dezoksidācija 648
 — nitridēšana 651
 — ražošana 647—651
 — rūdišana 649, 650
 — uzlabošana 651
 Tēraudi, instrumentu, 653
 — konstrukciju 652, 653
 — leģētie 652, 653
 — nerūsošie 528, 653, 661
 — oglekļa 652
 — skābesizturīgie 528
 — speciālie 653
 Tērauds 638, 644, 647—651
 — mierīgais 648
 — verdošais 648
 Terbijs 608
 Tereftālskābe 462
 Terilēns 479
 Termiskā disociācija 203, 260
 Termoķīmija 160, 161
 Tetraborāns 599
 Tetraetilsvins 445
 Tetrahlorzēltskābe 549
 Tetrationskābe 373
 Tikotropija 322
 Tioarsēnpaskābe 404
 Tioarsēnskābe 404
 Tioēteri 441
 Tiosāļi 372
 Tiosērskābe 372, 373
 Tioskābes 372
 Tiospirti 441
 Tiosulfāti 372, 373
 Tiosulfāts, nātrija, 213, 372, 373
 Tipogrāfijas metāls 404, 405
 Titāna baltais 617
 Titanomagnetīti 615
 Titāns 615—617
 Tols 451
 Toluols 449, 450
 Topāzs 483, 485
 Torijs 610, 611
 Transurāna elementi 54, 108
 Trepels 484
 Trilons B 556
 Trinitrotoluols 451
 Trīskāršais punkts 202
 Tritījs 102, 109, 325
 Trotils 451
 Tūlijs 608
 Turnbula zilais 658
 Odens 197—204
 — atsājošana 586
 — barīta 586
 — cietums 197, 583—586
 — disociācija, elektrolītiskā, 240—242
 — — termiskā 203
 — gāze 425
 — īpašības, fizikālās, 197—200, 204
 — — ķīmiskās 203, 204
 — jonu reizinājums 240
 — kristalizācijas 208, 555
 — molekulas uzbūve 129, 130, 198, 199
 — smagais 203, 204
 — stāvokļa diagramma 200—203
 — termodinamiskie raksturlielumi 193
 — tvaika spiediens 201, 202
 — veidošanās no vienkāršajām vielām 175, 328, 329
 Odeņradis 325—332
 — atomārais 329, 330
 Odeņraža eksponents 241
 — elektrods 268, 269
 — iegūšana 325, 326
 — īpašības 326—330
 — izotopi 325
 — korozija 327
 — peroksīds 229, 330—332
 — saite 148—150, 199, 455
 — skala 268
 — šķīdība 213
 Ultrafiltrī 302
 Ultramikroskops 301
 Uranāti 612
 Uraniljons 612
 Uraninīts 611
 Urāns 610—612
 Urānskābe 612
 Urīnviela 418, 426
 Uzbriešana 299

Vadītspējas zona 503—505
Vakances 156
Valences leņķi 130
— saišu metode 117, 566, 567
— shēmas 117, 134—136
— zona 503—505
Vanadāti 619
Vanādijs 618, 619
Van der Vālsa spēki 151
Vara(II) acetāts 542
— (II) arsenīts 542
— amonjaka zīds 470, 480
— elektrolītiskā rafinēšana 285, 286
— (II) hidroksīds 239, 541, 542
— hidroksokarbonāts sk. Malahīts
— (I) hlorīds 155, 541
— (II) hlorīds 541, 542
— kolčedāns 539
— kompleksie savienojumi 542—544
— (II) nitrāts 542
— oksīdi 541
— sakausējumi 540, 541
— spīde 360, 539
— sulfāts 369, 542
— sulfīdi 239, 539, 541
— vitriols 369, 542
Varš 537—544
Vērtība 34—36, 112
Vielas amorfais stāvoklis 157
— diamagnētiskās 137
— koloīdais stāvoklis 290
— kristāliskais stāvoklis 152, 153
— neorganiskās 38
— organiskās 38, 426—480
— paramagnētiskās 137
— šķidrās stāvoklis 158
Vienādojumi, jonu, 235—238
— ķīmiskie 44

Vienādojumi, termokīmiskie, 160, 161
Vienādojums, *Debroļi*, 68
— *Eiņšteina* 19
— elektroķīmiskais 261
— *Klapeirona—Mendeļejeva* 30
— *Planka* 61
— *Srēdingera* 69
— *Vanthofa* 216
Viļņu funkcija 69, 70, 117, 118, 138—140
Viņogu cukurs 456
Virsmas aktivās vielas 305, 306
— enerģija 295
— neaktivās vielas 305
— spraigums 295, 305, 306
Virsspriegums 282, 288
Viskoze 469
Vitāliums 659
Viterīts 586
Vitrioli 369, 542, 591, 655
Vizla 485
Vizuļzelts 496
Volframāti 627
Volframīts 627
Volframs 620, 626—628
Volframskābe 627
Vulkanizācija 361, 476, 477

Zelta hlorūdeņražskābe 549
Zelts 537, 538, 547—549
Zeltskābe 549
Ziepes 462
Zonālā kausēšana 511, 512

Zelatinēšanās 294

Николай Леонидович Глинка

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Издание двадцатое, исправленное

Под редакцией В. А. Рабиновича

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений

Рига «Звайгзне» 1981

На латышском языке

Перевели с русского И. Бера, З. Дерума, Я. Дзенитис, А. Шмите

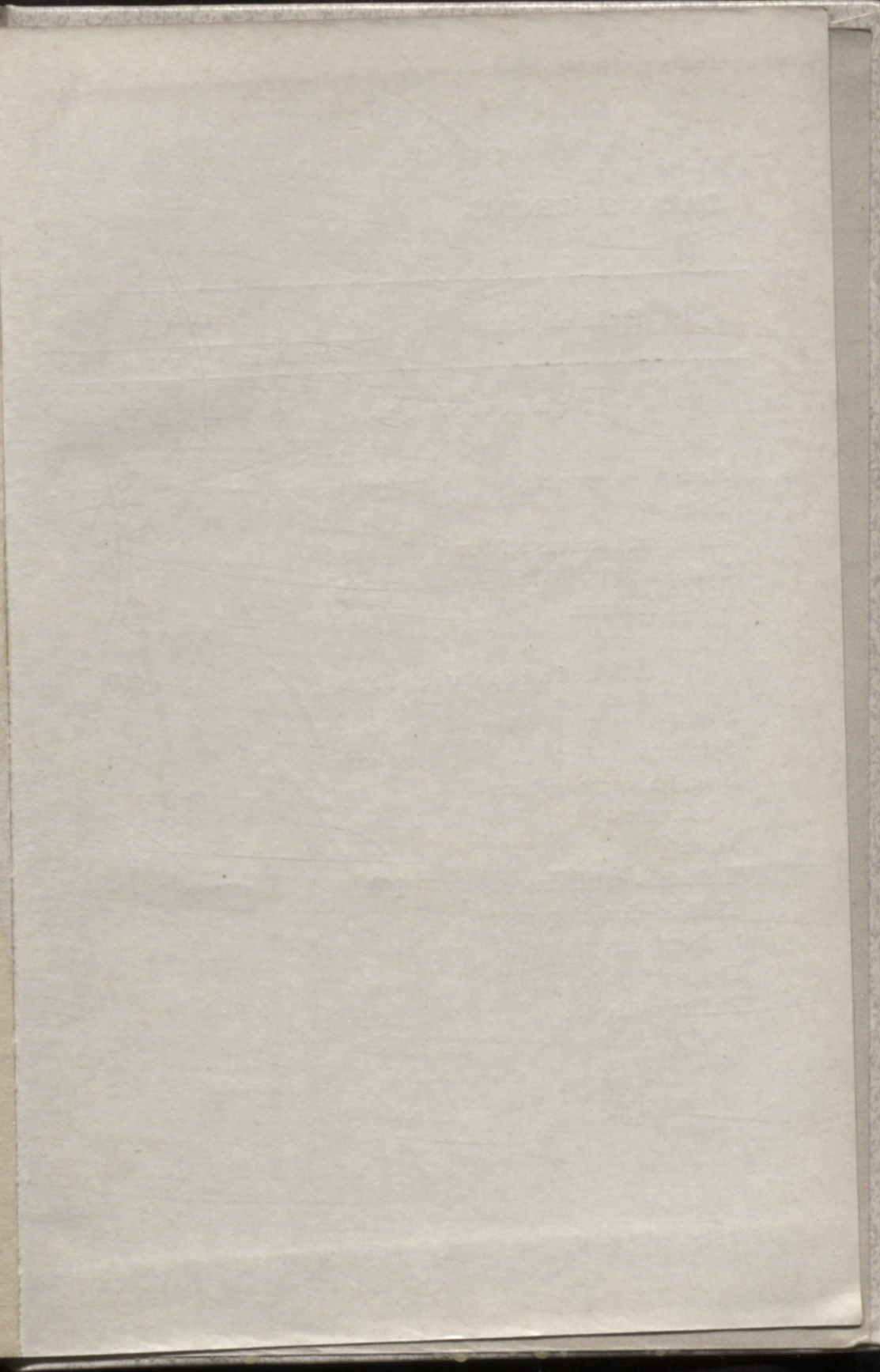
Nikolajs Leonīda d. Gļinka

VISPĀRIGĀ ĶĪMIJA

Vāku zīm. *O. Bērziņš*. Redaktors *I. Bēra* un *Z. Deruma*. Māksl. redaktors *U. Gulbis*. Tehn. redaktore *B. Briede*. Korektors *V. Stobe* un *G. Rozenberga*

ИБ № 1613

Nodota salikšanai 21.01.81. Parakstīta iespiešanai 21.08.81. Formāts 60×90^{1/16}. Tipogr. papīrs Nr. 2. Literatūras garnitūra. Augstspiedums. 43 uzsk. iespiedi.; 43.69 uzsk. krāsu nov.; 48.13 izdevn. I. Metiens 7000 eks. Pasūt. Nr. 163-D. Cena 1 rbl. 90 kap. Izdevniecība «Zvaigzne», Rīgā, 226013, Gorkija ielā 105. Izdevn. Nr. 5589/FMĶ-164. Iespiesta Latvijas PSR Valsts izdevniecību, poligrāfijas un grāmatu tirdzniecības lietu komitejas tipogrāfijā «Cīņa», 226011, Rīgā, Blaumaņa ielā 38/40.



DAŽAS SI VIENĪBAS

Fizikālais lielums	Vienība	
	nosaukums	apzīmējums
Pamatvienības		
Garums	metrs	m
Masa	kilograms	kg
Laiks	sekunde	s
Elektriskās strāvas stiprums	ampērs	A
Temperatūra	kelvins	K
Vielas daudzums	mols	mol
Atvasinātās vienības		
Spēks	ņūtons	N
Spiediens	paskāls	Pa
Enerģija, darbs, siltuma daudzums	džouls	J
Jauda	vats	W
Elektrības daudzums	kulons	C
Elektriskais spriegums, elektriskais potenciāls	volts	V
Elektriskā pretestība	oms	Ω
Elektrovadītspēja	sīmenss	S

**SAKARĪBA STARP DAŽĀM Ā
VIENĪBĀM UN SI VIENĪBĀM**

LATVIJAS NACIONĀLA BIBLIOTEKA



0307069877

Fizikālais lielums	Vienība	Ekvivalentā SI vienība
Garums	mikrons vai mikro- metrs (μm)	$1 \cdot 10^{-6}$ m
Spiediens	angstrēms (\AA)	$1 \cdot 10^{-10}$ m
	atmosfēra (atm)	$1,01325 \cdot 10^5$ Pa
	dzīvsudraba staba milimetrs (mm Hg)	133,322 Pa
	vai tors bars	$1 \cdot 10^5$ Pa
Energija, darbs, siltuma daudzums	elektronvolts (eV)	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ J
	kalorija (cal)	4,1868 J
	kilokalorija (kcal)	4186,8 J

Svarīgākās konstantes

Gaismas ātrums vakuumā	$c = 2,9979246 \cdot 10^8$ m/s
Elektrona lādiņš	$e = 1,602189 \cdot 10^{-19}$ C
Planka konstante	$h = 6,62618 \cdot 10^{-34}$ J·s
Avogadro skaitlis	$N = 6,022045 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
Faradeja skaitlis	$F = 9,64846 \cdot 10^4$ C/mol
Gāzu konstante	$R = 8,3144$ J/(mol·K)

1.90

Kontrollksamplärs