

LATVIJAS
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES
SERIJA

TOM. I. SĒJUMS
FASC. 1. BURTNĪCA

#1-3

R Ī G Ā, 1 9 2 9

P 111
1111K

8

L. U. ZINĀTNISKĀ
BIBLIOTEKA
93 = 3368

Par cēlmetalu regenerēšanu no atkritumiem.

A. Ieviņš

Cēlmetalus pārvēršot gatavos izstrādājumos, daļa materiāla pāriet atkritumos tik smalki sadalītā veidā, ka viņa atpakaliegūšana izdarāma tikai ķīmiskā vai metalurģiskā ceļā. Atkritumos pārgājušais metala daudzums ir atkarīgs no lietātiem apstrādašanas paņēmieniem, un mazās darbnīcās, kādās pārstrādā lielu daļu zelta un sudraba, tas dažreiz aizsniedz 7—10%. Šādi cēlmetalus (zeltu, sudrabu un bieži arī platinu) saturoši zeltkaļu darbnīcu atkritumi vācu valodā pazīstami zem kopnosaukuma „Gekrätz“. To sastāvs ir stipri nenoteikts. Vispāri tie satur samērā daudz (ap 50%) organisko vielu, kas sastādās, galvenā kārtā, no papīru, koka ogļu, grafīta tīģeļu gabaliem u. t. t. Še zemāk aprakstīto divu paraugu sastāvs bija sekošs:

	Nr. 1	Nr. 2
Organiskās vielas un mitrums . . .	53,10%	48,20%
Rupji piemaisījumi (dzelzs un vaŗš stiepuļu veidā)	7,20%	5,10%
Negaistošais atlikums	40,70%	47,70%

Lai gūtu salīdzināmus rezultātus dažādu metožu lietāšanā cēlmetalu izdališanai, izdarīju vairākus mēģinājumus. Izvelejos, galvenā kārtā, divas metodes: chlorināciju un sauso (kausēšanas) metodi. Apstājos taisni pie šīm metodēm aiz sekošiem iemesliem: amalgamācija viena pati vien nekad nedod augstus iznākumus (pie rūdām lietāta dod 50—70%) un amalgamācijas atlikums jāapstrādā vēl pēc kādas citas metodes; cianāciju lietā, galvenā kārtā, pie nabadzīgām rūdām. Žurnāls „Золото и платина“¹⁾ sniedz salīdzināmus rezultātus, kas iegūti apstrādājot pēc dažādām metodēm materiālus, kuŗu sastāvs tuvojas mūsu paraugiem.

¹⁾ „Золото и платина“, 1916. № 9—10, стр. 146.

Atsevišķas metodes deva šādus cēlmetalu iznākumus:

Amalgamācija	27,5%
Amalgamācija ar cianāciju	71,0%
Chlorinācija	68,3%
Sausā metode (kausēšana)	61,8%

Tālākai apstrādāšanai paraugus vispirms pilnīgi apdedzināju. Apdedzināšanu izdarīju liesmu krāsnī un tā ilga apm. 12 stundas. Jāapdedzina ļoti uzmanīgi, lai nerastos cēlmetalu zudumi, pārāk strauji izdaloties gāzēm organisko vielu sadegšanā. Gāzes var aizraut sev līdzī daļu smalkāko metala daļiņu, kuņas diezgan lielā daudzumā atrodas uz atkritumos esošiem slīpējamo audekļu un papīru gabaliem. Temperatūra jāietur samērā zema, lai atlikums nesakēpētu un neievertētu sevī neizdegušu ogli vai grafītu. Apdedzināšanai jābūt pilnīgai, ja turpmākai darbībai izvelas metodes, kur reducējošo vielu klatbūtne kaitīga (chlorinācija un cianācija). Pārstrādājot sausā ceļā, šī prasība atkrīt.

Atlikums pēc apdedzināšanas bija tumši brūns, samērā smalks pulveris, kuņa sastāvs pēc metaliskās dzelzs un vara nodalīšanas ar elektromagneta un sieta palīdzību bija sekošs:

	Nr. 1	Nr. 2
SiO ₂	46,44%	54,25%
Al ₂ O ₃	5,57%	7,92%
Fe ₂ O ₃	11,43%	13,30%
MnO	0,80%	0,60%
CuO	2,88%	0,62%
PbO	4,70%	0,78%
CaO	5,56%	7,28%
MgO	1,80%	0,81%
Na ₂ O	8,12%	5,21%
TiO ₂	zīmes	zīmes
CO ₂	2,46%	4,34%
SO ₃	2,53%	2,03%
P ₂ O ₅	zīmes	zīmes
B ₂ O ₃	zīmes	zīmes
Au + Ag	3,08%	0,56%

Cēlmetalu noteikšanai lietoju t. s. „tīģeļa provi“. Analizējamus paraugus iekausēju ar sekošām piedevām, ņemot uz 5 g parauga Nr. 1, jeb 15 g parauga Nr. 2:

50 g PbO
 10 g Na₂CO₃
 10 g K₂CO₃
 10 g Na₂B₄O₇
 4 g kālija bitartarata,

pie kam 100 g kausēšanai lietotais PbO saturēja 0,00033 g Ag. Sudraba atdalīšanai no zelta reizēm lietoju kvartēšanu²⁾, reizēm nokapeleto Au un Ag kausējumu šķīdināju karāļudenī un pēc AgCl nofiltrēšanas noteicu šķīdumā esošo Au. Vērā ņemot augsto cēlmetalu saturu, pieturoties pie pastāvošiem priekšrakstiem³⁾, paraugā Nr. 1 cēlmetali noteikti 9 reizes un paraugā Nr. 2 — 5 reizes. 1. tabulā uzrādīts cēlmetalu saturs 100 g apdedzinātā parauga:

1. tabula.

№ №		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Vidējie skaitļi
Paraugi № 1	Au	2,498	2,486	2,462	2,474	2,478	2,481	2,482	2,480	2,479	2,480
	Ag	0,589	0,604	0,613	0,597	0,611	0,587	0,594	0,601	0,604	0,600
Paraugi № 2	Au	0,453	0,462	0,456	0,457	0,449	—	—	—	—	0,451
	Ag	0,118	0,099	0,114	0,113	0,116	—	—	—	—	0,110

Kā redzams no minētiem analīžu rezultātiem, cēlmetalu saturs atkritumos samērā augsts. Rūdas ar līdzīgu Au saturu tur par ļoti bagātām un pārstrādā galvenā kārtā sausā ceļā. Šī metode dibinās uz svina īpašību, šķīdināt pie augstākām temperatūrām cēlmetalus, dodot pie atdzišanas attiecīgus Pb—Au—Ag kausējumus. No šādiem kausējumiem cēlmetali viegli izdalās, svinu oksidējot. Praksē lietotajam svina daudzumi samērā lieli, ap 200—600 kg. uz 1 kg. cēlmetalu⁴⁾. Kausēšanai svinu ņem svina rūdas, svina oksida vai arī dažādu PbO saturošu svina rūpniecības atkritumu veidā. PbO iedarbojas divējādi: reducētais svins uzņem sevī rūdā esošo Au vai Ag

²⁾ R. Paulin, Chem. Ztg. 1922. Nr. 14, S. 116.

³⁾ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 1922. II Bd., S. 248.

⁴⁾ C. Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde. I Bd., S. 476, 480, 894.

un padara sārņus šķidrākus, tā veicinot atsevišķu metala pilienu nogulsnešanos.

Savos mēģinājumos centos pēc iespējas iztikt bez svina, jo šāds materiāls ne visur pieietams. Kušņiem lietoju vienīgi kaļķakmeņus un dolomitus. Ievērojot to, ka apdedzināto atkritumu sastāvs samērā komplikēts, empiriski, palielinot CaO un MgO saturu, mēģināju atrast sārņus ar piemērotu kušanas temperatūru un viskozitāti. Pēdējo noteicu pēc slīpās plāksnes metodes⁵⁾ pie vairākām temperatūrām 1100—1250° C robežās. Paraugš Nr. 1 ar sekošu molekulāro sastāvu: 10SiO₂, 0,83Al₂O₃, 0,91Fe₂O₃, 1,29CaO, 0,58MgO, 0,27PbO, 0,47CuO, 1,6Na₂O kusa pie 1010° C un bija ļoti staigns. Palielinot CaO un MgO saturu, kušanas temperatūra nedaudz paaugstinājās, bet sārņu viskozitāte strauji samazinājās⁶⁾. Ļoti šķidri izrādījās sekoša sastāva sārņi: 1) 10SiO₂, 0,83Al₂O₃, 1,01FeO, 5,19CaO, 2,02MgO, 1,60Na₂O un 2) 10SiO₂, 0,83Al₂O₃, 1,10FeO, 9,25CaO, 0,58MgO, 1,6Na₂O.

Šādi sārņi radās, ņemot pirmā gadījumā uz 100 daļām parauga Nr. 1 17 d. CaCO₃ un 23 d. CaCO₃, MgCO₃ un otrā gadījumā 60 d. CaCO₃. Pie augstāka MgO satura viskozitāte pieauga. Mēģinājumi ar Fe₂O₃ sasniegt viskozitātes samazināšanos nedeva gaidītos rezultātus. Tamdēļ arī saviem turpmākiem kausēšanas mēģinājumiem galvenā kārtā izvēlējos augstāk uzrādītā sastāva sārņus, jo, ievērojot viņu zemo viskozitāti, varēja gaidīt diezgan pilnīgu cēlmetālu atdalīšanos no sārņiem, un arī viņu sastādīšanai nepieciešamie izejmateriāli viegli sastopami. Kausēšanu izdarīju Dr. Hanneman'a elektriskā krāsnī. Cēlmetālus saturošo apdedzināto izejmateriālu, sajauktu ar attiecīgiem kušņiem un koka ogles piedevām, ievietoju ugunsdrošos tīģeļos. Krāsns atmosfāra bija stipri reducējoša. Visos gadījumos novēroju, ka zem sārņiem uzkrājās metālu kausejums, sastāvošs no Fe, Cu, Pb, Au un Ag. Noteicu Au un Ag saturu, kā metaliskajā kausejumā, tā arī sārņos. Pie sārņu analizēm lietoju kausēšanas metodi (Tiegelprobe), ņemot uz 100 g sārņu

70 g PbO
30 g Na₂B₄O₇
50 g Na₂CO₃
2 g Kālija bitartarata.

⁵⁾ C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. 1912. I Bd., S. 931.

⁶⁾ C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. 1912. I Bd., S. 733.

Ņemot vērā niecīgo cēlmetālu saturu sārņos, apvienoju 2—4 vienāda sastāva un vienādos kausēšanas apstākļos iegūtos sārņu paraugus analīzei, lai Au un Ag saturu varētu precīzāki noteikt.

Tālākās tabulās Nr. 2—10 sakopotī kausēšanas ceļā iegūtie cēlmetālu izdalīšanas rezultāti. Skaitļi raksturo cēlmetālu sadalīšanos starp abām fazēm: metalisko kausējumu un sārņiem.

2. tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		1	2	3	4
Metals	Au	99,88 ⁰ / ₀	99,89 ⁰ / ₀	99,87 ⁰ / ₀	99,90 ⁰ / ₀
	Ag	99,80 ⁰ / ₀	99,74 ⁰ / ₀	99,83 ⁰ / ₀	99,82 ⁰ / ₀
Sārņi	Au	0,12 ⁰ / ₀	0,11 ⁰ / ₀	0,13 ⁰ / ₀	0,10 ⁰ / ₀
	Ag	0,20 ⁰ / ₀	0,26 ⁰ / ₀	0,17 ⁰ / ₀	0,18 ⁰ / ₀

Sārņi: 10SiO₂. 0,83Al₂O₃. 1,10FeO. 5,19CaO. 2,10MgO. 1,6Na₂O.

Mēģinājumiem ņēmu 50 g apdedzināta parauga Nr. 1. Kušņiem lietoju 8,5 g CaCO₃ un 11,5 g CaCO₃. MgCO₃. Iekausējamais maisījums saturēja ap 3,40% PbO jeb Au + Ag : Pb = 1 : 1,4 un tas iekusa pie 1100° C. 3 1/2 stundas temperatūru ieturēju robežās no 1350°—1400° C. Zem sārņiem uzkrājušais metaliskais kausējums bija caurmērā 5—10% no sārņu kopsvara un tā vidējais sastāvs bija sekošs:

Pb	30—40%
Au + Ag	15—30%
Cu	6—8%
Fe	20—30%

3. tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		5—8 vidējie skaitļi
Metals	Au	99,92 ⁰ / ₀
	Ag	99,91 ⁰ / ₀
Sārņi	Au	0,08 ⁰ / ₀
	Ag	0,09 ⁰ / ₀

Sārņi: 10SiO_2 . $0,83\text{Al}_2\text{O}_3$. $1,10\text{FeO}$. $9,25\text{CaO}$. $0,58\text{MgO}$. $1,6\text{Na}_2\text{O}$.
 PbO 2,93%
 Au + Ag : Pb = 1 : 1,4.

Attiecīga sastāva sārņi radās, ja uz 100 g parauga Nr. 1 ņēma 60 g CaCO_3 . Šāds maisījums iekusa pie temperatūras nedaudz virs 1100°C . Kausējums atradās šķidrā stāvoklī 3 stundas pie 1350° — 1400°C . Zem sārņiem uzkrājies metaliskais kausējums pēc sava sastāva bija līdzīgs iepriekšējos gadījumos iegūtiem.

4. tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		9	10
Metals	Au	99,16%	98,91%
	Ag	99,20%	98,89%
Sārņi	Au	0,84%	1,09%
	Ag	0,80%	1,11%

Sārņu sastāvs un PbO saturs tāds pat, kā 3. tabulā.

Pēc iekausēšanas temperatūra $\frac{3}{4}$ stundas ieturēta 1350° — 1400°C . Cēlmetālu izdalīšanās mazāk pilnīga, ko varētu izskaidrot ar to, ka īsajā laika sprīdī smalkie metālu pilieni nav paguvuši nosēsties.

5. tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		11	12	13
Metals	Au	99,06%	99,20%	99,10%
	Ag	98,90%	99,25%	99,10%
Sārņi	Au	0,94%	0,80%	0,90%
	Ag	1,10%	0,75%	0,90%

Sārņi: 10SiO_2 . $0,83\text{Al}_2\text{O}_3$. $1,10\text{FeO}$. $6,10\text{CaO}$. $0,58\text{MgO}$. $1,6\text{Na}_2\text{O}$.
 PbO 3,36%
 Au + Ag : Pb = 1 : 1,4.

5. tabulā sakopotajos mēģinājumos uz 100 g parauga Nr. 1 ņēmu 38 g CaCO_3 . Kausējumi atradās šķidrā stāvoklī 3 stundas pie $1350^\circ\text{--}1400^\circ\text{C}$. Cēlmetalu izdalīšanās pasliktinājusies, kas jāved sakarā ar sārņu lielāku viskozitāti, nekā iepriekšējos mēģinājumos. Šo parādību novēroju arī citos līdzīgos gadījumos, kur CaO saturs sārņos slidēja uz leju un sārņu viskozitāte pieauga.

5-a tabulā atzīmētos mēģinājumos izdarīju ar FeO bagātiem sārņiem iepriekšējiem gadījumiem līdzīgos apstākļos. Šādiem sārņiem ir nedaudz zēmāka kušanas temperatūra, kā agrāk lietotajiem, kas saturēja 5–9 CaO uz 10 SiO_2 , bet tie ir staignāki, ar ko varētu izskaidrot lēnāku un nepilnīgāku cēlmetalu izdalīšanos no tiem.

5. a tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		13-a	13-b
Metals	Au	99,22%	99,16%
	Ag	99,28%	99,10%
Sārņi	Au	0,78%	0,84%
	Ag	0,72%	0,90%

Sārņi: 10SiO_2 . $0,83\text{Al}_2\text{O}_3$. $8,45\text{FeO}$. 4CaO . $0,58\text{MgO}$. $1,6\text{Na}_2\text{O}$.
 PbO 3,36%
 $\text{Au} + \text{Ag} : \text{Pb} = 1 : 1,14$.

6. tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		14	15	16
Metals	Au	97,08%	98,30%	97,40%
	Ag	96,94%	98,22%	97,45%
Sārņi	Au	2,92%	1,70%	2,60%
	Ag	3,06%	1,78%	2,55%

Sārņi: 10SiO_2 . $0,86\text{Al}_2\text{O}_3$. $1,10\text{FeO}$. $9,25\text{CaO}$. $0,58\text{MgO}$. $1,60\text{Na}_2\text{O}$.
 PbO 3,50%
 $\text{Au} + \text{Ag} : \text{Pb} = 1 : 1,2$.

6. tabulā sakopotiem mēģinājumiem lietoju atkritumu paraugu Nr. 2. Lai iegūtu iepriekšējiem gadījieniem līdzīga sastāva sārņus, kas nepieciešams, lai rezultātus varētu salīdzināt, bez CaCO_3 vajadzēja ievest vēl nedaudz MgCO_3 un Na_2CO_3 . Šie kausējumi ir apmēram 6 reizes atšķaidītāki attiecībā uz cēlmetalu saturu, ar ko varētu izskaidrot Au un Ag lēnāku un nepilnīgāku izdalīšanos. Lai gan kausējumi atradās 3 stundas pie $1350^\circ\text{--}1400^\circ\text{C}$, tomēr sārņi saturēja vēl 2,5—3% no kopējā cēlmetalu daudzuma, jeb absolūtos skaitļos — 50—90 gr. tonnā, turpretim 2. un 3. tabulā atzīmētos gadījumos tikai 25—30 g. tonnā. Domājams, ka ilgāki nostādinot rezultāti nedaudz uzlabotos, tomēr pierādīt to neizdevās, jo sārņi stipri iedarbojās uz tīģeļu sienām, un tāpēc 3—4 stundas bija maksimālais nostādināšanas ilgums pat ļoti blīvā tīģeli. Atšķaidīšanas iespaidu uz Au un Ag izdalīšanos rāda arī nākošā tabula Nr. 7. Šiem kausējumiem par izejas materiālu izvēlējās 1. un 2. atkritumu paraugu maisījumu, kurā cēlmetalu saturs bija 0,90%, t. i. zemāks, kā mēģinājumos 1—13 (3,08%), bet augstāks, kā mēģinājumos 14—16 (0,56%). Sārņu sastāvs, temperatūra un nostādināšanas ilgums (3 stundas) — neatšķiras no iepriekšējiem mēģinājumiem. Rezultāti sliktāki, kā 1.—13. mēģ., bet labāki, kā 14.—16. mēģ., kā tas arī bija sagaidāms. Šie mēģinājumi rāda, ka cēlmetalu iznākums ir atkarīgs no viņu satura šīhtā.

7. tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		17—18 vidēji
Metals	Au	98,70%
	Ag	98,55%
Sārņi	Au	1,30%
	Ag	1,45%

PbO 3,50%

Au + Ag : Pb = 1 : 10.

Atsevišķi cēlmetalu pilieni, grimdami uz leju sārņu slānī, zem virsmas sprauguma iespaida, apvienojas, un viņu caurmēram pieaugot,

palielinās krišanas ātrums. Atšķaidītos kausējumos šāda apvienošanās grūtāki iespējama.

Palielinot reducētāja (ogles) daudzumu, mēģināju reducēt vairāk dzelzs un vara no sārņiem, jo arī šie metali labi šķīdina Au un Ag⁷⁾, kā to rāda Anosova mēģinājumi, iegūstot zeltu saturošu čugunu pie zelta smilšu iekausēšanas čuguna ceplī⁸⁾. Kaut gan reducētā metala kopdaudzumu izdevās palielināt par 25—50%, tomēr manāmu iespaidu uz cēlmetālu izdalīšanos tas neatstāja.

8. un 9. tabulā sakopotie rezultāti rāda PbO iespaidu uz cēlmetālu iznākumu. Kausējumiem lietots paraugs Nr. 2, sārņu sastāvs līdzīgs 6. tabulā minētiem. Visos gadījumos kausējumi atradās 3 stundas pie 1350°—1400° C.

8. tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		19	20	21
Metāls	Au	99,58 ⁰ / ₀	99,50 ⁰ / ₀	99,40 ⁰ / ₀
	Ag	99,55 ⁰ / ₀	99,50 ⁰ / ₀	99,30 ⁰ / ₀
Sārņi	Au	0,42 ⁰ / ₀	0,50 ⁰ / ₀	0,60 ⁰ / ₀
	Ag	0,45 ⁰ / ₀	0,50 ⁰ / ₀	0,70 ⁰ / ₀

PbO 10%

Au + Ag : Pb = 1 : 24.

9. tabula.

Kausējuma Nr. Nr.		22	23	24
Metāls	Au	99,60 ⁰ / ₀	99,70 ⁰ / ₀	99,61 ⁰ / ₀
	Ag	99,67 ⁰ / ₀	99,52 ⁰ / ₀	99,65 ⁰ / ₀
Sārņi	Au	0,40 ⁰ / ₀	0,30 ⁰ / ₀	0,39 ⁰ / ₀
	Ag	0,33 ⁰ / ₀	0,48 ⁰ / ₀	0,35 ⁰ / ₀

PbO 15%

Au + Ag : Pb = 1 : 36.

⁷⁾ Isaak und Tamman, Ann. d. Chem. 1907, Bd. 55., S. 58.

Wedding, Eisenhüttenkunde, 2. Aufl. Bd. I., S. 404.

⁸⁾ Anosow, Polyt. Journ. 254, 443.

PbO saturam pieaugot rezultāti uzlabojas un cēlmetalu saturs sārņos noslīd uz 25 g. tonnā. Cēlmetalu iegūstot sārņus parasti pārkausē vairākas reizes, pie kam vēl izdalās daļa viņos palikušo cēlmetalu. Dažreiz šādu pārkausēšanu atkārto pat 5—6 un vairāk reizes.

Pārkausējot dažus sārņus no agrāk minētiem mēģinājumiem ar 10% PbO arī novēroju cēlmetalu izdalīšanos, kā to rāda 10. tabulā sakopotie skaitļi:

10. tabula.

Pārkausēto sārņu Nr.		1—4	10	16	23
Metals	Au+Ag	28,60%	48,83%	38,10%	22%
II. Sārņi	Au+Ag	71,40%	51,17%	61,90%	78%

Pārkausēšanā sārņi atradās šķidrā stāvoklī pie 1350°—1400° C 3 stundas. Augstākais rezultāts pie 10. sārņu parauga būtu izskaidrojams ar nepietiekošu nostādīšanu pirmā iekausēšanā. Vispār cēlmetalu saturs sārņos pēc otrreizējas pārkausēšanas svārstās no 20—27 gr. tonnā.

Salīdzināšanas pēc atstāstīšu vēl chlorinācijas mēģinājumu rezultātus Chlorināciju izdarīju pēc Thiess'a un Rothwell'a metodes noslēgtā stikla traukā zem neliela chlova virspiediena. Šī metode atzīta par vienu no labākām. Chloru ieguvu tajā pašā traukā, sadalot chlorkaļķi ar H₂SO₄ jeb HCl. Mēģinājumus turpināju 24 stundas, trauku laiku pa laikam sakratot. Nofiltrēto atlikumu apstrādāju ar 2% Na₂S₂O₃ šķīdumu AgCl izšķīdināšanai. Iegūtie rezultāti sakopoti 11. tabulā.

11. tabula.

Mēģinājums Nr.		1	2	3	4	5
Iegūts	Au	98,24%	97,58%	97,70%	97,42%	97,81%
	Ag	97,40%	97,32%	97,61%	97,50%	97,74%
Palika atkritumos	Au	1,76%	2,42%	2,30%	2,58%	2,19%
	Ag	2,60%	2,68%	2,39%	2,50%	2,26%

Pirmie trīs mēģinājumi izdarīti ar pirmo atkritumu paraugu un pēdējie divi ar otro. Cēlmetalu saturs paraugos maz iespaidojis iznākumus. Vispār rezultāti zemāki nekā pie kausēšanas metodes.

Apstrādājot atkritumus pēc cianācijas metodes, izdevās izdalīt 74—77% Au. Mēģinājumi iegūt duļķošanas ceļā no apdedzinātiem atkritumiem frakcijas ar augstu Au+Ag saturu nedeva cerētos rezultātus. Bagātākajā frakcijā Au+Ag saturs bija pieaudzis no 3,08% uz 4,20%.

Kopsavilkums.

1. Salīdzinot cēlmetalu regenerēšanas rezultātus, iegūtus pēc kausēšanas (jeb sausās), chlorinācijas un cianācijas metodes, izrādījās, ka pirmais paņēmieni dod vislabākos iznākumus, ja cēlmetalu saturs šichtā ir augsts (1—3%). Ar vienreizēju iekausēšanu var izdalīt līdz 99,92% no kopējā Au+Ag satura.

2. Cēlmetalu izdališanās pilnīgums ir atkarīgs no sekošiem apstākļiem:

- a) Iznākumi uzlabojas, sārņu viskozitātei samazinoties, — ko panācu, lietojot CaCO_3 un MgCO_3 saturošus kušņus.
- b) Novēroju labu cēlmetalu izdališanos no sekoša sastāva sārņiem: 10SiO_2 , $0,83\text{Al}_2\text{O}_3$, $1,10\text{FeO}$, $9,25\text{CaO}$, $0,58\text{MgO}$, $1,6\text{Na}_2\text{O}$. Nepieciešami, lai sārņi atrastos šķidrā stāvoklī zināmu laiku pie 1350° — 1400° C. Ja šis nostādīšanas laiks ir par īsu, cēlmetalu saturs sārņos pīeaug.
- c) Jo augstāks cēlmetalu saturs šichtā, jo pilnīgāka izdališanās, ne tikai relatīvi, bet arī absolūtais cēlmetalu saturs sārņos zemāks.
- d) Jo augstāks cēlmetalu saturs šichtā, jo mazāka var būt attiecība Au+Ag:Pb, lai iegūtu sārņus ar vienādu cēlmetalu saturu.
- e) Pirmo sārņu otrreizējā pārkausēšanā ar 10% PbO izdalās vēl ap 20—40% sārņos palikušo cēlmetalu.

Beidzot izsaku savu pateicību Silikatu tehnoloģijas laboratorijas vadītājam doc. E. Rozenšteina kgam par daudziem vērtīgiem aizrādījumiem.

Nodots iespiešanai 15. jūnijā 1929. g.

Zur Rückgewinnung der Edelmetalle aus dem Gekrätz

A. Ievičs

Schlussfolgerungen.

1. Das Schmelz- (Trocken-) Verfahren beim Regenerieren der Edelmetalle hat vor den Chlor- und Cyan-Verfahren den Vorzug, dass bei Anwendung des ersteren, die besten Resultate erzielt werden können, wenn der Gehalt an Edelmetall in der Beschickung hoch ist (1—3%). Bei einmaligem Schmelzen können bis zu 99,92% vom Gesamtgehalt an Au+Ag ausgeschieden werden.

2. Die vollständige Ausscheidung der Edelmetalle ist von folgenden Faktoren abhängig:

- a) Verminderung der Viskosität der Schlacke, hervorgerufen durch Anwendung CaCO_3 und MgCO_3 enthaltender Flussmittel, haben eine Erhöhung der Ausbeute an Edelmetall zur Folge;
- b) bei einer Schlacke von der chemischen Zusammensetzung 10SiO_2 , $0,83\text{Al}_2\text{O}_3$, $1,10\text{FeO}$, $9,25\text{CaO}$, $0,58\text{MgO}$, $1,6\text{Na}_2\text{O}$ beobachtete ich gute Ausbeute. Unbedingt nötig ist es, dass die Schlacke bei $1350\text{—}1400^\circ\text{C}$ einige Zeit in flüssigem Zustande gehalten wird; ist diese Zeitspanne zu gering, so wächst der Gehalt an Edelmetall in der Schlacke an;
- c) je höher der Gehalt an Edelmetall in der Beschickung, um so vollständiger die Ausscheidung des Edelmetalles, und nicht nur der relative, sondern auch der absolute Gehalt an Edelmetall in der Schlacke ist geringer;
- d) je höher der Gehalt an Edelmetall in der Beschickung, um so geringer kann das Verhältnis Au+Ag:Pb sein, um Schlacken mit gleichem Gehalt an Edelmetall zu erhalten;
- e) bei nochmaligem Schmelzen der Schlacke mit 10% PbO konnten noch 20—40% von dem in der Schlacke enthaltenen Edelmetall ausgeschieden werden.

Zur Struktur und Form der Süsswasserkalke

E. Rosenstein

Nach praktischen Gesichtspunkten habe ich mit S. Lanzmanis¹⁾ versucht die Süsswasserkalke in folgende Gruppen einzuteilen: 1) in solche mit fester Kornbindung, b) mit mittelfester und 3) in lockererdige. Die letzte Gruppe wurde ihrerseits in 3 Abarten geteilt: in mehlartige, griessartige und kornartige. Über die Struktur der Süsswasserkalke mit fester und mittelfester Kornbindung ist zum Teil schon in der Abhandlung „Latvijas avotkalki“²⁾ berichtet worden. Ich möchte hier nur noch einiges über die Mikrostruktur besonders charakteristischer fester und mittelfester Süsswasserkalke mitteilen, hauptsächlich aber auf die Form der lockeren Süsswasserkalke eingehen. Untersuchungen über die Morphologie der feineren Bestandteile der lockeren Süsswasserkalke fehlen in der spez. Literatur gänzlich; sehr selten sind auch Aufnahmen der Mikrostruktur der Süsswasserkalke mit fester und mittelfester Kornbindung³⁾.

In Lettland sind die Lagerstätten dieser Kalke äusserst verbreitet, und die An- oder Abwesenheit von Gyps in ihnen hat auf die Form der Süsswasserkalke ihren Einfluss ausgeübt. Das Studium eines ausserordentlich reichhaltigen und interessanten Materials auf diesem Gebiete hat zu neuen Richtlinien geführt. Die festen Kalke bestehen aus mikrokristallinen (0,01—0,2 mm) und mesokristallinen (0,25—0,07 mm) körnigen Kalzit-Aggregaten. Die Struktur einiger Proben der erwähnten Gruppe weisen auch zu Rosetten und Drusen gruppierte Aggregate auf. Das Charakteristikum der mittelfesten Kalke sind die krypto- und pelitomorphen Aggregate (0,003—0,005 mm); nicht selten trifft man bei ihnen auch eine Ausfüllung der Hohlräume durch sekundäre Kristallisation an. (Siehe Dünnschliffe einer Hohlräumeausfüllung eines festen Kalkes — Vigantes Staburags. Mikrophot. 1 u. 3). Mikrostruktur (Phot. Nr. 1): die Wände des Hohlraumes sind mit rindenartiger gebänderten Kristallbindungen bedeckt, die in den engsten Stellen sich sogar berühren. Der Farbenwechsel der Bänder hängt vom schwankenden Gehalt an organischen Substanzen und Eisenver-

bindungen ab. — Ein Muster eines festen Süsswasserkalkes mit dichtem Gefüge und fettem Glanz (Vigantes Staburags. Siehe Mikrophotographie Nr. 2): mit unbewaffnetem Auge unterscheidet man hellere und dunklere gebogene Schichten. Maz-Bruknaš Pellaji. (Siehe Mikroph. 3-a): der Dünnschliff ist senkrecht zur Kalkkruste; der weisse Punkt stammt von einem völlig verwesenen Pflanzenfaden. Während der Lebenszeit des Pflanzenfadens und unter dessen physiolog. Einfluss haben sich um denselben konzentrische Zonen abgelagert. Die Kruste besitzt die Tendenz sich zu schichten. Bemerkenswert ist es, dass um den dünnen Pflanzenfaden sich eine starke Kruste gebildet hat.

Es unterliegt wohl dem Zweifel, ob beim Entstehen der äusseren Schichten der physiologische Prozess in der Pflanze noch eine Rolle gespielt hat. Wäre eine Deutung dieser Vorgänge durch den Einfluss von Kleinalgen nicht angebracht?

Zum eingehenderen und genaueren Studium der Form der lockeren Süsswasserkalke hat es sich als zweckmässig erwiesen, dieselben durch Schwebanalyse und Sieben in 6 Fraktionen zu trennen. Bisher war es üblich, die Trennung der vorgetrockneten Süsswasserkalke in einzelne Fraktionen nach Korngrösse mit verschiedenen Sieben durchzuführen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass einige trockene Süsswasserkalke leicht aneinander haften und beim Reiben durch Siebe zerdrückt werden: infolgedessen ist die typische Form der Aggregate dann nicht mehr zu erkennen. Im Wasser jedoch weichen sie leicht auf und zerfallen. Obige Kalke sind, ähnlich den Tonen, plastisch: mit Wasser zu einem Brei angerührt, lassen sie sich sehr gut formen. Diese Eigenschaft hat man ausgenutzt und mancherorts, wo kein Kalkstein vorhanden ist, aus plastischem Süsswasserkalk Ziegel geformt, getrocknet und in Kalköfen gebrannt. Es empfiehlt sich, die mechanische Analyse (die Trennung in Fraktionen nach Korngrösse) plastischer Substanzen, z. B. des Tones, nicht auf trockenem, sondern auf nassem Wege nach einer von den folgenden Methoden auszuführen:

1) Schlämmanalyse in fliessendem und 2) Schwebanalyse in stehendem Wasser.

¹⁾ E. Rozenšteins un Z. Lancmanis, Latvijas saldūdeņu kaļķi. Rīgā, 1928. g.

²⁾ E. Rozenšteins un Z. Lancmanis, Latvijas avotkaļķi. Rīgā, 1924. g.

³⁾ Prof. J. Hirschwald, Bautechnische Gesteinuntersuchungen. S. 32—33 sind 2 Mikrophotogr. von Süsswasserkalk-Dünnschliffen mit fester Kornbindung.

Die Schlämmanalyse wird mehr in der Keramik, die Schwebanalyse dagegen in der Bodenkunde angewandt. In England ist letztere Methode auch in den keram. Laboratorien üblich. Sie ist im Laufe mehrerer Jahre im silikat-technolog. Laboratorium unserer Hochschule bei der mech. Tonanalyse angewandt worden, und man hat mit ihr gute Resultate erzielt, zudem gestaltet sie sich, im Becherglase ausgeführt, zu einer ausserordentlich einfachen Operation. Jedoch muss bei ihr mit einem Übelstande gerechnet werden: sie zieht sich bei den plastischen Tönen sehr in die Länge und kann Wochen dauern. Die Schwebanalyse wird im Becherglase, und zwar in einer 10 cm. hohen Wasserschicht ausgeführt. Die obere Schicht, die Suspension, wird in bestimmten Zeitintervallen vorsichtig abgossen. Auf diesem Wege gelingt es, den Ton in mehrere Fraktionen zu trennen (gewöhnlich sind es 5), mit bestimmter Korngrösse in jeder Fraktion. Die Trennung des Süsswasserkalkes in seine Bestandteile verläuft nach dieser Methode sehr glatt; das Abgiessen der suspendierten Teilchen wird alle 3 Minuten wiederholt.

Das alleinige Sieben des trockenen Kalkes ohne vorheriges Behandeln mit H_2O wird dadurch sehr erschwert, dass die einzelnen Kalkteilchen leicht aneinander haften und eine kompakte Masse bilden. Beim Sieben und Nachhelfen mit dem Pinsel könnten die einzelnen Teilchen zerrieben werden und daher keine richtigen Resultate in Bezug auf die Korngrösse in den einzelnen Fraktionen und das Verhältnis der einzelnen Fraktionen untereinander erzielt werden. Sogar beim Sieben solcher lockerer Süsswasserkalke, deren einzelne Teilchen nicht aneinander haften, ist Vorsicht geboten, da sonst die verwachsenen Kalzit-Individuen, die doch das Charakteristikum einiger Süsswasserkalke sind, zerstört werden können.

Ich habe daher beim Ausführen der mech. Analyse der Süsswasserkalke zur Trennung der feineren von den gröberen Teilchen dem Sieben ein Weichen des Kalkes in Wasser vorausgehen lassen, um ein völliges Aufweichen, ganz besonders des plastischen Süsswasserkalkes, zu erreichen. Die gröberen Bestandteile habe ich dann einer Trennung durch Sieben unterworfen.

Auch bei der Bestimmung der Korngrösse von Kreide und Calc. carbon. praec. habe ich obige Methode angewandt, indem ich die in einer 10 cm. hohen Wassersäule suspendierten Teilchen alle 3 Minuten abgehört habe. Das Abhebern mit dem Heber oder Abgiessen hat sich bei der Bestimmung der Kornfeinheit obiger Sub-

stanzen als ausserordentlich zweckmässig erwiesen, da die in der Praxis als gut befundene Kreide und CaCO_3 beim Anwenden dieser Methode einen Gehalt an 95% suspend. feinen und 5% gröberen Bestandteilen aufwies.

Die Korngrösse der Bestandteile der I Fraktion, der suspend. Süsswasserkalkteilchen, wurde mikroskopisch bestimmt: sie schwankte zwischen kolloiden Dimensionen und 0,06 mm., die sedimentierten Teilchen waren alle grösser. Die sediment. Teilchen im Rückstande wurden getrocknet und durch Siebe mit verschiedener Maschenzahl in einzelne Fraktionen getrennt:

II Frakt.: Korngrösse 0,06—0,088 mm. (gesiebt durch Sieb mit 4900 Maschen pro cm^2).

III Frakt.: Korngrösse $> 0,088$ und $< 0,22$ mm. (Zwischenfraktion: Sieb mit 4900 und 900 Maschen pro cm^2).

IV Frakt.: Korngrösse $> 0,20$ und $< 0,38$ mm. (Zwischenfraktion: Sieb mit 900 und 225 Maschen pro cm^2).

V Frakt.: Korngrösse: $> 0,38$ und $< 0,75$ mm. (Zwischenfraktion: Sieb mit 225 und 64 Maschen pro cm^2).

VI Frakt.: Korngrösse $> 0,75$ mm. (Sieb mit 64 Maschen pro cm^2).

Die durch die Schwebeanalyse und das Sieben verschiedener Süsswasserkalke, geschlämmter Kreide und CaCO_3 erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle angeführt:

Tabelle I.
Korngrössen der einzelnen Kalkarten.

	Herkunft	Korngrösse					
		Kolloid. bis 0,06 m/m	0,06/ 0,088 m/m	0,088/ 0,20 m/m	0,20/ 0,385 m/m	0,385/ 0,75 m/m	\wedge 0,75 m/m
		I Frakt.	II Frakt.	III Frakt.	IV Frakt.	V Frakt.	VI Frakt.
CaCO_3 praecip. I.	Chem. Fabrik „Jägel“	92.7%	7.3% Die übrigen Fraktionen				
CaCO_3 praecip. II	Chem. Fabrik „Jägel“	91.3%	8.7% Die übrigen Fraktionen				
CaCO_3	John u. Sturge Ltd. Birmingham	95.9%	4.1% Die übrigen Fraktionen				
Kreide, geschlämmt	Gerber & Heslova Stockholm	93%	7% Die übrigen Fraktionen				

	Herkunft	Korngrösse					
		Kolloid. bis 0.06 m/m	0.06 / 0.088 m/m	0.088 / 0.20 m/m	0.20 / 0.385 m/m	0.385 / 0.75 m/m	0.75 m/m
		I Frakt.	II Frakt.	III Frakt.	IV Frakt.	V Frakt.	VI Frakt.
Süswasserkalk 280	Kaplavas Rožlauka	74.2 ^o / _o	8.8 ^o / _o	7.0 ^o / _o	2.9 ^o / _o	3.5 ^o / _o	3.5 ^o / _o
Süswasserkalk 282	"	73.3 ^o / _o	16.8 ^o / _o	4.9 ^o / _o	0.9 ^o / _o	0.9 ^o / _o	2.9 ^o / _o
Süswasserkalk 283	"	75.9 ^o / _o	14.9 ^o / _o	5.7 ^o / _o	0.8 ^o / _o	0.9 ^o / _o	1.7 ^o / _o
					24.0 ^o / _o		
Süswasserkalk 284	"	76.0 ^o / _o	Die übrigen Fraktionen				
Süswasserkalk 422	M. Nabesezera	37.0 ^o / _o	18.0 ^o / _o	24.0 ^o / _o	14.0 ^o / _o	5.0 ^o / _o	2.0 ^o / _o
Süswasserkalk 421	"	69.0 ^o / _o	7.0 ^o / _o	12.0 ^o / _o	9.0 ^o / _o	2.0 ^o / _o	0.5 ^o / _o
Süswasserkalk 423a	L. Nabesezera	59.0 ^o / _o	16.0 ^o / _o	17.0 ^o / _o	5.0 ^o / _o	2.0 ^o / _o	1.0 ^o / _o
Süswasserkalk 423b	"	70.0 ^o / _o	4.5 ^o / _o	9.5 ^o / _o	5.0 ^o / _o	4.0 ^o / _o	7.0 ^o / _o
Süswasserkalk 419	Kurmalēs pag. Apezera	75.0 ^o / _o	5.0 ^o / _o	10.0 ^o / _o	5.0 ^o / _o	4.0 ^o / _o	1.0 ^o / _o
Süswasserkalk 418	"	72.0 ^o / _o	0.5 ^o / _o	1.5 ^o / _o	1.0 ^o / _o	2.0 ^o / _o	23.0 ^o / _o
Süswasserkalk	Dunera ez. bei Kemmern	69.5 ^o / _o	5.5 ^o / _o	12.0 ^o / _o	4.5 ^o / _o	4.0 ^o / _o	4.5 ^o / _o
Süswasserkalk	Kaniera ez. bei Kemmern 10 Faden Entfernung vom Ufer unter dem Wasserspiegel	60.0 ^o / _o	4.0 ^o / _o	6.0 ^o / _o	1.5 ^o / _o	2.0 ^o / _o	26.5 ^o / _o
Süswasserkalk	Cūkaiņi bei Segewold	57.5 ^o / _o	19.5 ^o / _o	9.0 ^o / _o	5.0 ^o / _o	5.0 ^o / _o	4.0 ^o / _o
Süswasserk. № 427	Dortselbst	16.5 ^o / _o	8.5 ^o / _o	22.0 ^o / _o	13.0 ^o / _o	18.0 ^o / _o	22.0 ^o / _o
Süswasserk. № 427b	Burtņieka ez. Milites	50.3 ^o / _o	20.3 ^o / _o	19.5 ^o / _o	4.5 ^o / _o	2.3 ^o / _o	3.0 ^o / _o
Süswasserkalk 288	Stopiņu-Zeltiņi	33.0 ^o / _o	15.9 ^o / _o	24.0 ^o / _o	8.0 ^o / _o	4.7 ^o / _o	14.4 ^o / _o
Süswasserkalk 260	"	28.0 ^o / _o	6.2 ^o / _o	21.0 ^o / _o	1.0 ^o / _o	12.4 ^o / _o	21.1 ^o / _o
Süswasserkalk 262	Allažu Maz-Bargu	40.9 ^o / _o	26.4 ^o / _o	20.5 ^o / _o	7.5 ^o / _o	2.7 ^o / _o	1.8 ^o / _o
Süswasserkalk	Allažu Pullenu	8.15 ^o / _o	17.0 ^o / _o	10.8 ^o / _o	13.1 ^o / _o	13.1 ^o / _o	37.8 ^o / _o
					90.7 ^o / _o		
Süswasserk. № 250	Salaspils Repiņi	9.3 ^o / _o	Die übrigen Fraktionen				
Süswasserk. № 273	Salaspils Repiņi	7.3 ^o / _o	6.4 ^o / _o	14.9 ^o / _o	14.9 ^o / _o	24.5 ^o / _o	22.0 ^o / _o
Süswasserk. № 276	Maz - Bruknas Pellaji	18.2 ^o / _o	16.6 ^o / _o	18.1 ^o / _o	13.6 ^o / _o	10.6 ^o / _o	22.7 ^o / _o
Süswasserk. № 315	"	2.5 ^o / _o	4.0 ^o / _o	10.0 ^o / _o	14.4 ^o / _o	30.0 ^o / _o	39.5 ^o / _o
Süswasserk. № 318	Kandava	20.0 ^o / _o	10.0 ^o / _o	12.5 ^o / _o	14.0 ^o / _o	20.0 ^o / _o	24.5 ^o / _o
Süswasserkalk	Česvaines Maz-Šnuceni	57.0 ^o / _o	7.0 ^o / _o	13.5 ^o / _o	8.0 ^o / _o	7.5 ^o / _o	7.0 ^o / _o
Dilluvialkalk	Tadaikū Krikmaņi	38.0 ^o / _o	14.0 ^o / _o	17.5 ^o / _o	5.0 ^o / _o	6.0 ^o / _o	19.0 ^o / _o

Wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich, weisen geschlämmte Kreide und CaCO_3 den grössten Gehalt an feinsten Bestandteilen auf. Die verschiedenen untersuchten Proben von Süsswasserkalken ergaben sehr schwankende Resultate: der Gehalt an Bestandteilen der feinsten, I Fraktion, schwankt zwischen 7—76%. Einige von den untersuchten Seekalkproben (Kaplavas Rožlauka) weisen den grössten Gehalt an Bestandteilen der I Fraktion auf, eine andere Seekalkprobe (Salaspils Repiņi) den kleinsten Gehalt an Bestandteilen derselben Fraktion. Die Bestandteile der I, II und III Frakt. wurden im Polarisationsmikroskop untersucht; die gröberen IV, V und VI Frakt. mit der Lupe.

Wenden wir uns jetzt der Morphologie der I (feinsten) Fraktion zu. Auf Grund der Morphologie der I Fraktion der Süsswasserkalke könnte man sie, mit einigen Ausnahmen, in 2 Gruppen teilen, indem man diese Gruppierung einerseits in Zusammenhang mit den Resultaten der chem. Analyse der Süsswasserkalke, andererseits mit dem Wasser bringen könnte, da ja die Süsswasserkalke sich in Wässern von verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Härte gebildet haben. Bei der mikroskopischen Untersuchung der I Frakt. einiger gypshaltiger Süsswasserkalkproben (Allažu Maz-Bargi und Puleni, Stopiņu Zeltiņi, Salaspals Repiņi und Maz-Brukņas Pellaji) wurde folgendes beobachtet: im Präparat finden sich Kalzit-Individuen (siehe Mikrophotogr. Nr. 4, 5 und 6), der grösste Teil derselben besitzt kristallinische Form; weiterhin findet man einzelne zu 2 verwachsene Individuen, und gerade diese verwachsenen Individuen sind das charakteristische Merkmal der einen Süsswasserkalkgruppe. Bis jetzt ist die kristallographische Natur der Winkel, unter welchen die Individuen verwachsen sind, nicht festgestellt worden; es scheinen also keine Zwillinge zu sein.

Neben den einzelnen Individuen und Verwachsungen, welche man nicht als Aggregate bezeichnen kann, trifft man typische körnige pelitomorphe Aggregate an. Am häufigsten sind die Aggregate, seltener finden sich Kalzit-Individuen und recht selten die unter einem Winkel verwachsenen Individuen. Nur in einer Kalkprobe (Maz-Brukņas und Pellaji) findet man in der II Fraktion mehr verwachsene Individuen als in der I Fraktion. In der I Fraktion einer Süsswasserkalkprobe (Dūņezers) trifft man einige verwachsene Individuen an, die aber auffällig klein sind. Die torfigen Süsswasserkalke aus Segewold (Siguldas Cūkaiņi) (aus 1 mtr. Tiefe, vom Rande) scheinen verwachsene

Kristall-Individuen zu enthalten, jedoch sind sie so klein und von so unbestimmter Form, dass man sie auch als Drusen mit Abzweigungen auffassen kann.

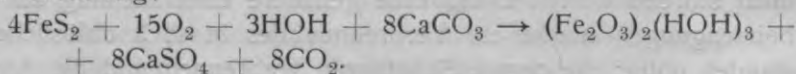
Die I Fraktion der II Gruppe der lockeren Süßwasserkalke besteht aus einzelnen Individuen und körnigen Aggregaten; die einen oder die anderen sind dabei in der Überzahl. (Siehe Mikrophotographie Nr. 8 und 9).

Unter den einzelnen Individuen finden sich sogar Rhomboeder, dagegen fehlen die unter einem Winkel verwachsenen Individuen gänzlich. Obiges ist in der I Fraktion einiger gyps-freier Süßwasserkalke beobachtet worden (Kandavas, Kaplavas Rožlauka, M.-Nabes ezera, Burtņieka ezera, Mīlites mž., Tadaikū Krikmaņi). Um einen Vergleich zu ziehen, wurde auch das auf chem. Wege hergestellte CaCO_3 (Calc. carb. praec.) untersucht. I Frakt. ist hauptsächlich Aragonit, in morphologischer Hinsicht (siehe Mikrophot. Nr. 7) ähnelt sie sehr der I Frakt. der letzten Gruppe obiger Süßwasserkalkproben (M.-Nabes ezers). Die I Fraktion der I u. II morpholog. Gruppe der Süßwasserkalke enthalten ausser kohlen-saur. Kalk noch verschiedene Beimengungen; so findet man in einigen Seekalken viel Pflanzenteile, in anderen wenig oder gar keine.

Von Mineralbeimengungen wären zu erwähnen: Quarzsand, Ton und Eisenoxyde; auch Kieselalgenskelette trifft man in der I Frakt. einiger Süßwasserkalkproben an. Zur Untersuchung der I Fraktion auf Beimengungen empfiehlt es sich, sie in Salzsäure aufzulösen, da dann das gelöste CaCO_3 bei der Bestimmung der Beimengungen nicht störend wirken kann. Eine genauere Untersuchung auf Mineralbeimengungen macht ein Verbrennen des in HCl unlöslichen Rückstandes nötig: die organ. Substanzen verbrennen und die Asche wird dann mikroskopisch untersucht. In der Asche einer Probe (Kaņiera ezers) konnten Kalzit-Kristalle festgestellt werden. Beim Behandeln der Seekalke mit Salzsäure löst sich der kohlen-saure Kalk, welcher sich an der Aussenseite der Pflanzenfaser als Kruste findet, völlig auf; befindet sich jedoch der Kalk im Inneren der Pflanzenzelle, im Zytoplasma, so bleibt er bei der Bearbeitung mit Salzsäure unversehrt; wird dann der in HCl unlösliche Rückstand vorsichtig verbrannt und die Asche mikroskopisch untersucht, so findet man in denselben Kalzit-Kristalle vor. Obige Erscheinung ist von mir nur in einer Probe eines Pflanzentoffes festgestellt worden (Kaņiera ezers). C. Pas-

sarge weist in seiner Abhandlung⁴⁾ darauf hin, dass $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ durch die Zellmembran wandere; sollte das der Fall sein, so erscheint es wahrscheinlich, dass Kalzit sich auch im Zytoplasma abscheiden kann; auch H. Klaehn⁵⁾ behauptet, dass im Inneren einiger Chara Zellen sich Kalk abscheide. Wenden wir uns jetzt der I Fraktion einiger gypshaltiger Seekalkproben zu, in der es bis jetzt nicht gelungen ist, verwachsene Kristall-Individuen festzustellen. (L.-Nabes ezers — Kurmales Āpezers — Kaņiera ezers — Cesvaines Šnucenu, Rozenu Rēciema, Burtņieka ezers). Obige Süßwasserkalke, die man als morphologische Ausnahmen der I Gruppe auffassen kann, unterscheiden sich in chemischer Hinsicht von den übrigen Süßwasserkalken durch ihren Gypsgehalt. Der Gypsgehalt ist in allen genannten verhältnismässig gering: von Spuren bis 1,24% (Āpezers) — 1,29% (Kaņiera ezers) — 0,53—0,70% (Cesvaines Šnucenu) — 1,84% (Rozenu Rēciema) — 2,12% (Burtņieka ezers), Probe Nr. 293, und 3,87—4,12% (L.-Nabes ezers). Es ist ohne weiteres verständlich, dass nicht überall gypshaltige Süßwasserkalke sich aus gypshaltigen Wässern gebildet haben; denn Gyps kann ja auch auf eine andere Art in den Kalk gelangen, und zwar durch Oxydation des Pyrits. Die Pyrite trifft man oft in Moränenschichten an. Bei der Oxydation des Pyrits entsteht zunächst H_2SO_4 , die dann mit Kalk, unter Bildung von Sulfat (Gyps) reagiert. Obiger Prozess kann in direkten Zusammenhang mit der Ockerbildung gebracht werden, die recht oft in den Süßwasserkalkrayons beobachtet worden ist.

Nach E. W. Ewans⁴⁾ verläuft die Oxydation des Pyrits unter dem Einfluss des Grundwassers und in Gegenwart von Kalk nach folgender Gleichung:



Es bleibe hier nicht unerwähnt, dass der angeführte Oxydationsvorgang sich auf einen bestimmten Ort einer Gegend beschränken kann. So findet man z. B. an einigen Orten Ocker und Kalk (Burtņieka ezers): die Süßwasserkalke sind hier gyps- oder SO_3 -haltig; an anderen Stellen desselben Seeufers enthalten die Kalke kein SO_3 .

⁴⁾ S. Passarge, Die Kalkschlammablagerungen in den Seen von Lychen, Uckermark. Jahrbuch d. Kön. Preuss. Geol. Landesanst. 1901, XXII sejt. 1. burtn.

⁵⁾ H. Klaehn, Das Steinheimer Becken. Z. d. D. Geol. Ges. 1922, H. I. un 2—4.

⁶⁾ Doelter, Handbuch d. Mineralchemie, Band IV, I Hälfte, S. 559.

Ein ähnlicher Vorgang der Ockerbildung hat sich früher auch an anderen Stellen abgespielt. (Cesvaines Šnuceni — Siguldas Cūkaiņi — Rozenu Rēciems).

An den Ufern einiger Seen (M.-Nabes und L.-Nabes ezeri) findet man verhältnismässig starke Ockerschichten und der Gehalt an SO_3 in den Seekalken ist hier wohl mit der Pyritoxydation in Zusammenhang zu bringen. (Gypsstein in Schichten des Grundgebirges ist hier nicht gefunden worden. — Mittel-Devon). Was die Morphologie der I Fraktion der gypshaltigen Seealke anbetrifft, kommen wir zu folgenden Schlussfolgerungen: in dem aus gypshaltigem, sehr hartem Wasser entstandenen Seekalken (Stopiņu Zeltiņi — Allažu und Salaspils Rēpiņi) findet man typische, unter einem Winkel verwachsene Kalzit-Individuen. An anderer Stelle (Kaņiera ezers), wo sich die Seealke augenblicklich unter dem Wasserspiegel befinden und wo die Gesamthärte des Wassers nicht so gross ist, ist obiges nicht beobachtet worden; ebenso in der I Fraktion derjenigen Seealke, in denen Gyps auf andere Weise entstanden ist (L.-Nabes ezers), obwohl, wie es hier der Fall ist, der Gypsgehalt recht gross sein kann; auch in der I Frakt. der übrigen Seealke, welche auch Ausnahmen bilden, jedoch mit geringem Gypsgehalt, und in denen Gyps sich analog den letztgenannten Seekalken gebildet ist, sind verwachsene Individuen nicht festgestellt worden.

Ob die verwachsenen Kalzit-Kristalle primär gebildet sind, oder ob eine Kalzit-Pseudomorphose nach Gyps vorliegt — die Schwalbenschwanzverwachsung (siehe Mikrophot. 4) ist nämlich sehr verdächtig — gelang leider nicht festzustellen, weil die Kristalle sehr klein sind und Winkelmessungen nicht durchzuführen waren.

Auch habe ich versucht, zur Lösung dieser Frage Kalzit-Kristalle auf künstl. Wege aus $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -haltigem Wasser bei An- und Abwesenheit von Gyps zu erhalten und zu untersuchen. Auf der Oberfläche einer in einer Kristallisationsschale befindlichen gesättigten $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung bildeten sich nach einigem Stehen kleine Kristalle, die allmählich wuchsen und schliesslich auf den Boden des Gefässes sanken. (Der Versuch wurde mit gypshaltiger und gypsfreier $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung angestellt). Bei der mikroskopischen Untersuchung ergab sich folgendes: aus $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -haltiger Lösung entstehen in Gegenwart von Gyps körnige Aggregate als Kern, um welchen lamellare Aggregate in Form von Rosetten gruppiert sind (siehe Mikrophot. Nr. 10). Solche Aggregate trifft man gewöhnlich in gypshal-

tigen Tuffkalken mit fester Kornbindung an. Aus gypsfreien $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen entstehen typische Kalzit-Rhomboeder (siehe Mikrophot. Nr. 11). Des Vergleiches wegen sei hier noch auf die Bildung der lamellaren Kalzit-Aggregate (siehe Mikrophotographie Nr. 12) in einer Wasserprobe aus dem Tümpel einer abgeschlossenen Grube eines Denkmalsteinbruches (Allaži) hingewiesen. Aus dem in einem schlecht verschlossenen Gefässe aufbewahrten Wasser schieden sich Kalzit-Aggregate ab. Obiges Quellwasser ist gypshaltig.

Aus gypshaltigen und gypsfreien $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen, die im Laboratorium hergestellt waren, erhielt man Kalzit-Individuen und Aggregate, die sich in morphologischer Hinsicht vollständig von den natürlichen Bildungen unterschieden. Die Bildung des Kalzits ist hier auf die Anwesenheit physikalischer Faktoren, wie Verdampfen des Wassers und Übersättigung der Lösung zurückzuführen. Es erscheint verständlich, dass die Morphologie der Süßwasserkalk-Individuen in der Natur eine gänzlich andere sein muss, da hier als einer der wichtigsten Faktoren der Ausscheidung des Kalkes die physiologische Tätigkeit der Wasserpflanzen anzusehen ist.

In der II Fraktion der Süßwasserkalke ist der morphologische Unterschied der beiden Gruppen nicht in der Masse beobachtet worden, wie in der I Fraktion; in den nächsten, gröberen Fraktionen verschwindet der Unterschied völlig, aber an dessen Stelle treten andere charakteristische Merkmale, welche hauptsächlich mit der Familie der Wasserpflanzen und Muscheln der einzelnen Wasserbassins zusammenhängen. In den gröberen Fraktionen aller Süßwasserkalke findet man überkrustete Pflanzenteile, deren Abdrücke, Muschelschalen und mehr oder weniger mineralische Beimengungen. In einigen Kalken (Maz-Bargi, Burtnieka) findet man noch tönnchenförmige *Chara foetida* Sporenkapseln mit Spiralstreifen. Prof. B. Doss⁷⁾ weist auch auf die Anwesenheit der Sporenkapseln in anderen Kalken hin (Pulleni). Die überkrusteten Pflanzenteile und Abdrücke sind sehr manigfacher Form: zylindrisch, mit einem Kanal in der Mitte, ferner stark verzweigt und auch vierkantig. Sie sind grösstenteils zersplittert, sodass im Mikroskop und unter der Lupe nur Fragmente zu beachten sind. In den älteren Süßwasserkalklagern, in denen die organischen Stoffe verwest und fortgeschwemmt sind, findet man nur Abdrücke der Pflanzen und deren Teile.

⁷⁾ Prof. B. Doss, Über livländ. durch Ausscheidung aus Gypsquellen entstandene Süßwasserkalke. N. J. für Mineralogie, Geologie. Jahrg. 1897, Bd. I.

Bei der Untersuchung mehrerer gypshaltiger und einiger gyps-freier Süsswasserkalke schien es, als ob die ersten reicher an groben Fraktionen sind als die letzten. Obige Erscheinung könnte vielleicht in der Weise gedeutet werden, dass in gypshaltigem Wasser die Konzentration des Ca-Ions einen besonders hohen Grad erreicht und somit den Dissoziationsgrad des CaCO_3 vermindert, was dann ein Wachsen der Aggregate zur Folge hat. Von den untersuchten Quellwässern haben einige eine ausserordentlich hohe Gesamthärte und Ca-Härte (Stopiņu Zeltiņi — Bruknas Kulšanu).

Das Quellwasser aus Stopiņu-Zeltiņi und Bruknas Kulšani hatte:

Gesamthärte	94°	90,5°
Ca-Härte	85,9°	83,2°
Mg-Härte	8,1°	7,3°
Alkalinität	14,9°	15,2°

CaSO_4 nach SO_3 berechnet 1,9352 g/L. 1,7752 g/L.

Es ist natürlich möglich, dass während des Entstehens des Kalkes (es handelt sich um alte Lager) das Wasser eine andere Härte gehabt hat, obwohl es wenig glaubwürdig erscheint, dass in der letzten Zeit sich der Härtegrad verändert haben könne. Tatsächlich sind Stopiņu Zeltiņi und Bruknas Pellaji Süsswasserkalke auch wirklich reich an Bestandteilen der VI Fraktion, ausserdem weisen auch noch andere gypshaltige Süsswasserkalke einen hohen Gehalt an grobkörnigen Bestandteilen der VI Fraktion auf. (Salaspils Repiņi — Allažu Pulleni). Die lockeren Süsswasserkalke mit verhältnismässig hohem Gehalt an Bestandteilen der groben VI Fraktion bezeichnete ich als kornartige oder griessartige; zu diesen gehören dann auch die letztgenannten. Kalke, welche an Bestandteilen der VI Fraktion arm sind und zu den gypsfreien lockeren gehören (Kaplavas Rožlauka — Burtņieka Milites — Cēsaines Šnucenu — M.-Nabes) bezeichnete ich als mehlintige. Beim weiteren Studium mehrerer lockerer Kalke fanden sich verschiedene Ausnahmen, die ich mit der anfangs aufgestellten Gesetzmässigkeit nicht mehr in Einklang bringen konnte. So sind z. B. die Kandavas gypsfreien Süsswasserkalke reich an Bestandteilen der groben Fraktionen, dabei sind die groben Körner so fest, dass sie mit dem Finger schwer verrieben werden können, während einige gypshaltigen Kalke (Allažu Maz-Bargi und Duņera) zu den mehlintigen gezählt werden können, da sie arm an Bestandteilen der groben Fraktionen sind. Auch erwies es sich, dass einige andere gypsfreien Süsswasserkalke einen verhältnismässig hohen Ge-

halt an Bestandteilen der VI Fraktion aufwies, nur ist der mech. Widerstand nicht so gross: sie sind lose und können mit dem Finger leicht verrieben werden (Tadaiku Krikmaņi). Weiterhin konnte in ein und demselben Süswasserkalklager, nur in verschiedener Richtung (horizontaler und vertikaler), ein auffallender Unterschied an Gehalt der Bestandteile der groben Fraktionen festgestellt werden (Siguldas Cūkaiņi — Allažu Purmāju — Stopiņu Zeltiņi). An den zwei letztgenannten Orten gelang es mir zu beobachten, dass die gröberen Körner (griessartige) in den oberen Schichten der lockeren Süswasserkalke um lange Wurzeln einer nicht bestimmaren Pflanze (die Stengel waren verwest) sich bildeten. Die groben Körner hafteten an feinen Wurzelfäden wie Kartoffelknollen und lagerten in mehlartiger Süswasserkalkmasse. Grobe Körner können auch durch Umkristallisation und weiterhin indirekte Bindung kleinerer Aggregate mit Humusstoffen entstehen, wie das sehr oft zu beobachten ist, und selten mit Kieselsäure-Gel. Humusstoffe binden kaum merklich, Kieselsäure ergibt feste Verkittung im lockeren Kalk.

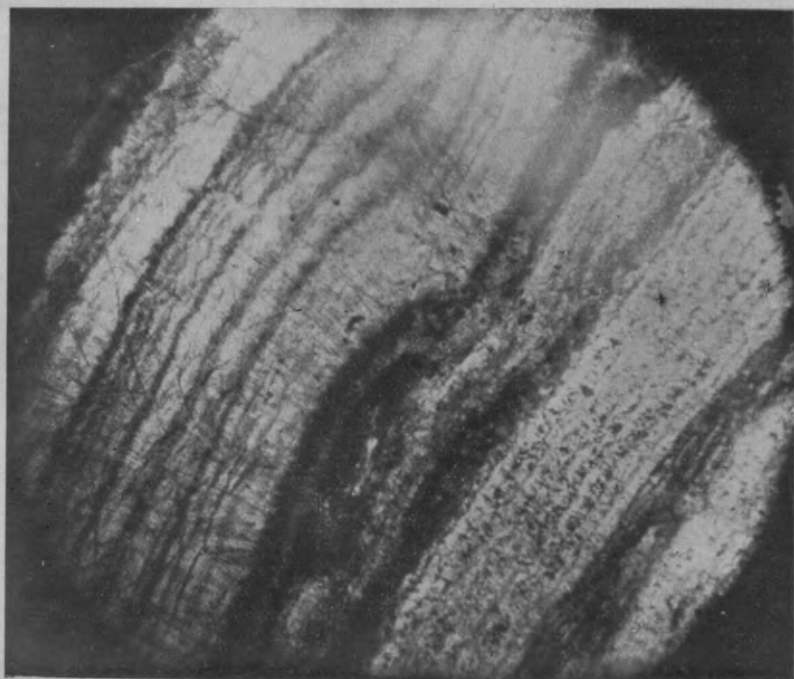
Die Kieselsäure ist vermutlich bei der chem. Verwitterung verschiedener Silikate entstanden und mit den Quellwassern in kolloidalem Zustande in die Kalke gelangt. Ausserordentlich reich an Kieselsäure ist die VI Fraktion der Kandauer Kalke, wengleich sie sich auch in der I Fraktion findet, wo sie nur viel feiner verteilt ist. Die Kandauer Süswasserkalke enthalten 13,92% Kieselsäure; beim Glühen des Kalkes wird die Kieselsäure aufgeschlossen und geht in die HCl-lösliche Form über, was sogar bei sehr feinem Quarzsand nicht der Fall ist. Vor dem Glühen enthält der Kalk nur 0,32%, nach dem Glühen 13,92% löslicher Kieselsäure. Die aus den Süswasserkalken durch HCl isolierte Kieselsäure ist von hell- bis dunkelgrauer Farbe; die eingetrocknete besitzt zementierende Eigenschaften. Im Wasser weicht sie langsam auf.

Druckfertig den 15 Juni 1929.

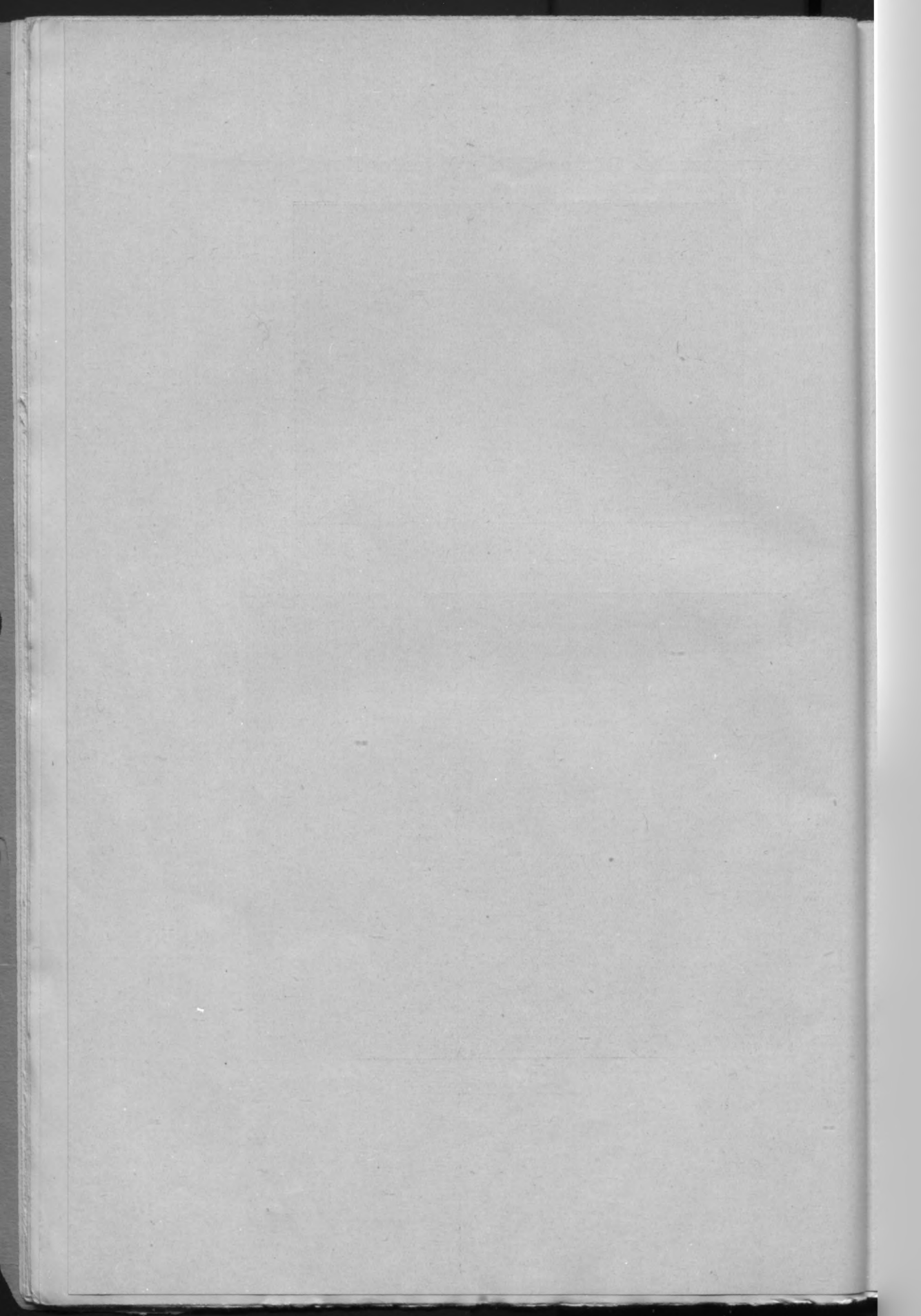
Süßwasserkalk. Dünnschliffe mit fester Kornbindung

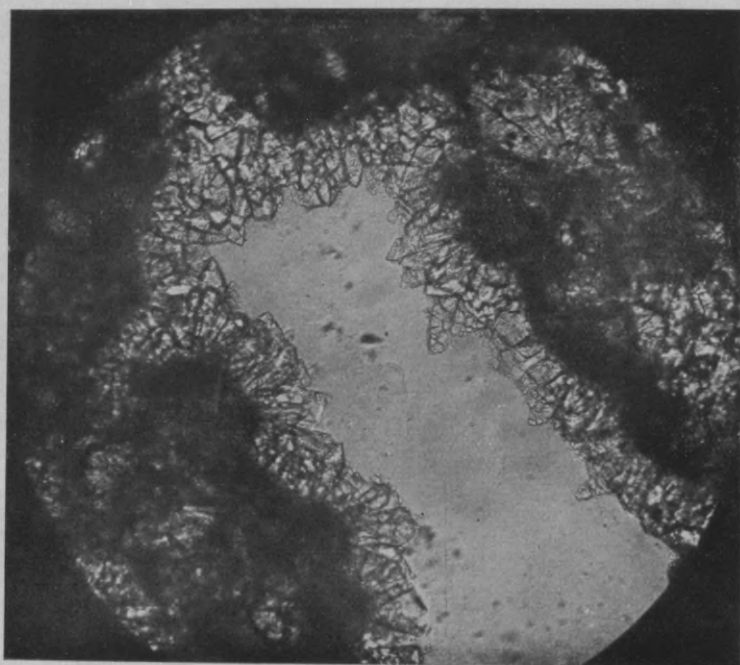


Mikroph. Nr. 1 aus *Vigantes Staburags*

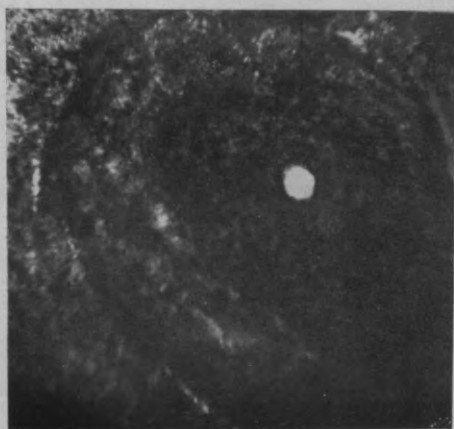


Nr. 2 daselbst

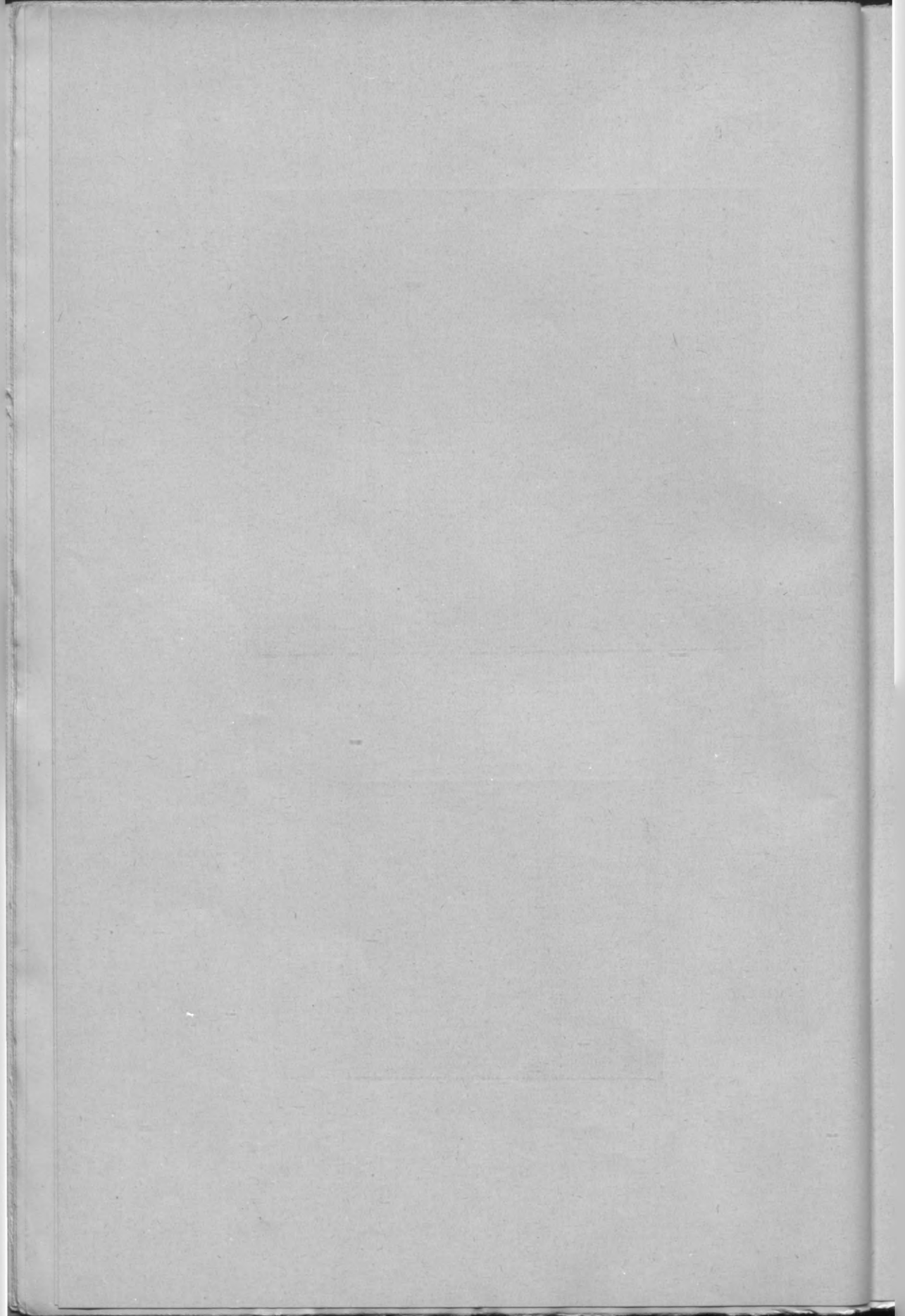




Nr. 3 daselbst

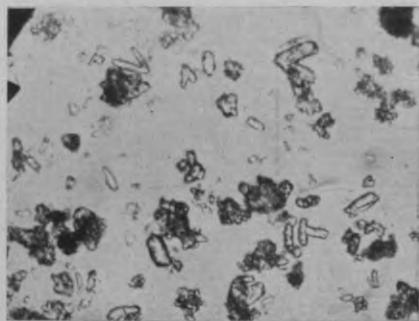


Nr. 3-a aus Bruknas Pellaji

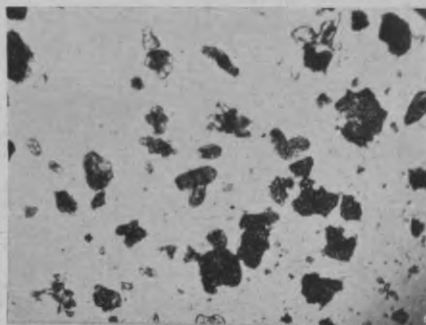


I Fraktion von lockerem Süßwasserkalk

a) bei Anwesenheit von Gyps im Wasser

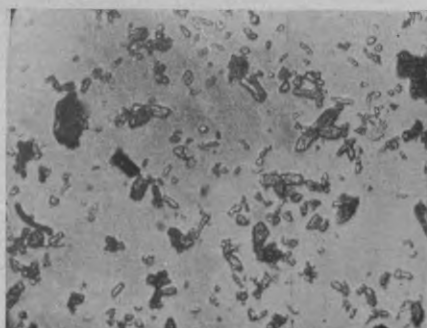


Mikroph. Nr. 4 (Stopiņi-Zeltiņi)

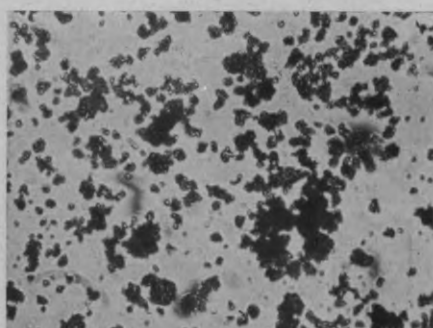


Nr. 5 (Bruknas Pellaji)

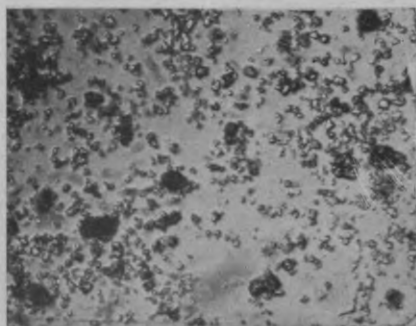
b) bei Abwesenheit von Gyps im Wasser



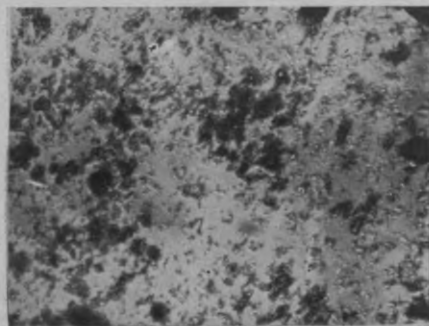
Nr. 6 (Allažu-Bargi)



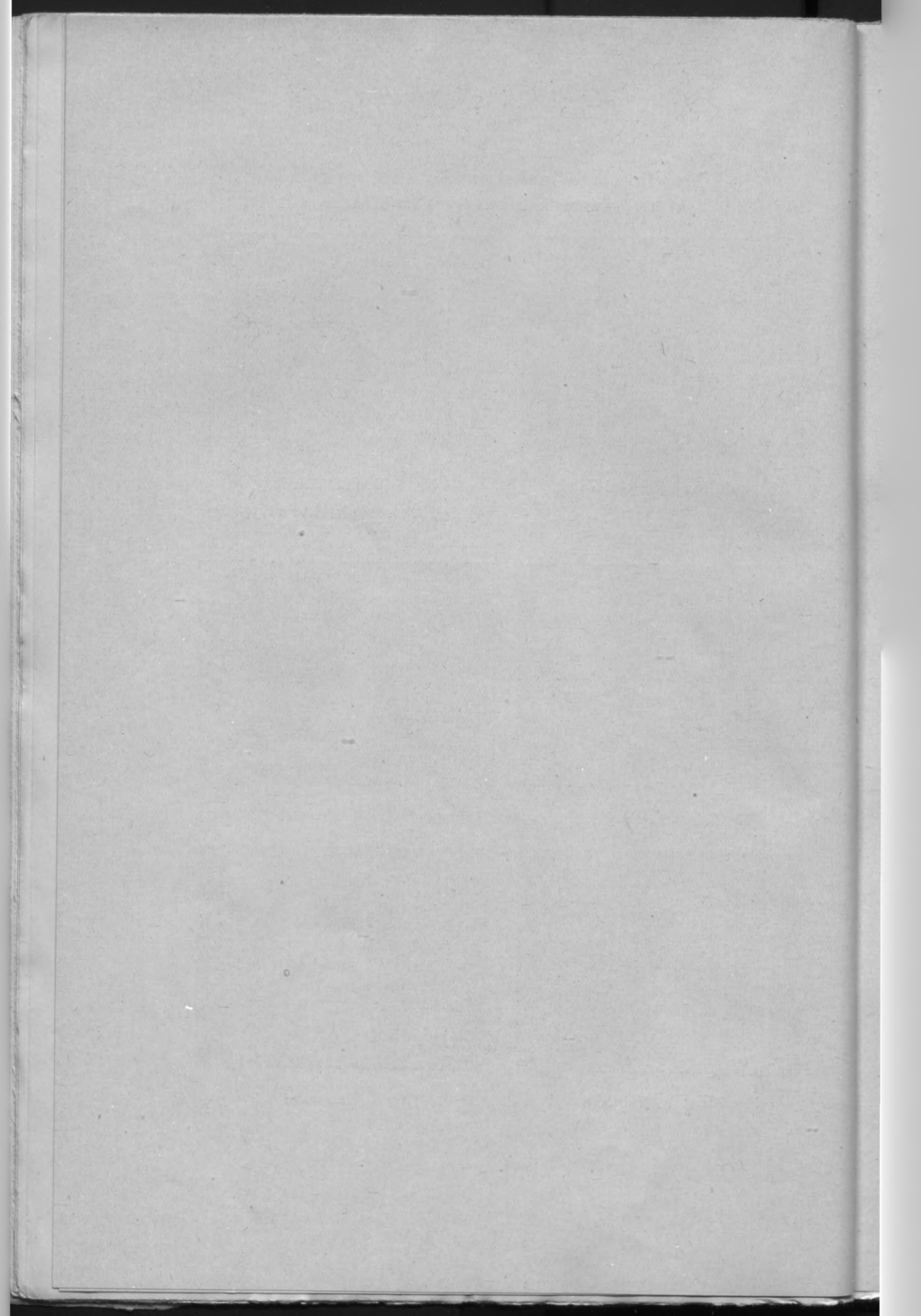
Mikrophot. Nr. 7 (Calc. carb. praecip.)



Nr. 8 M. Nabas ez.



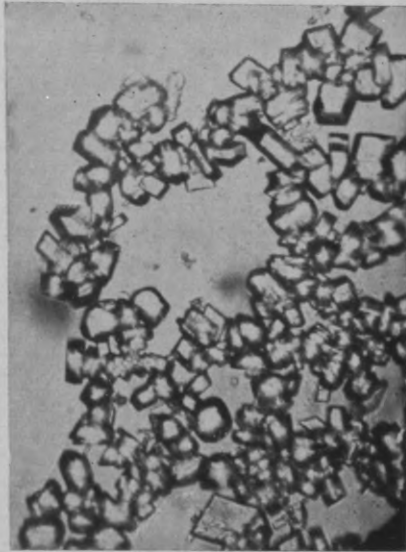
Nr. 9 (Kandavas)



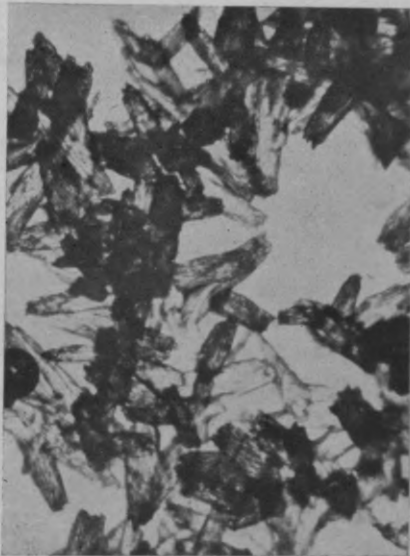
Künstlich hergestellte Kalzit-Aggregate



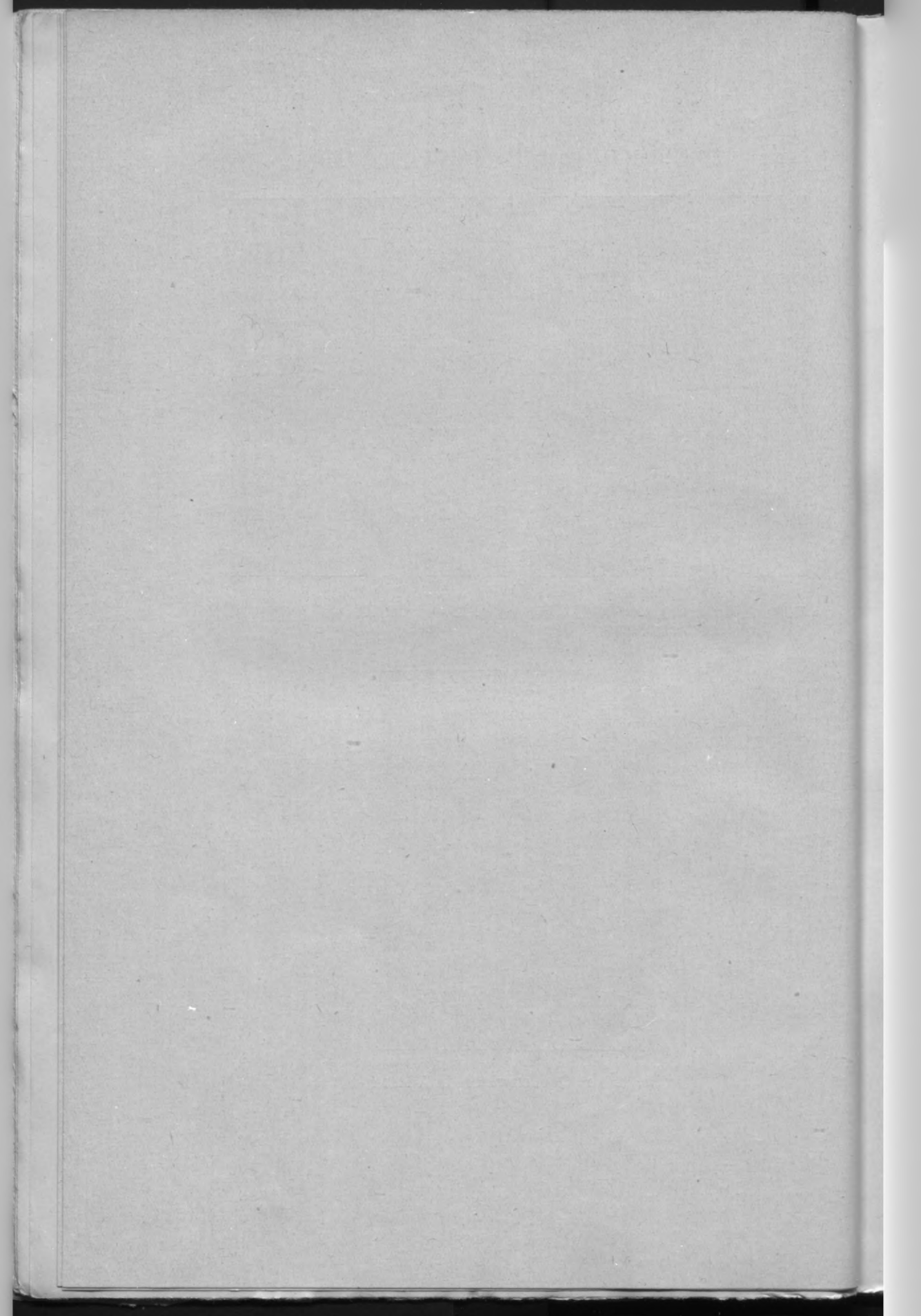
Mikrophot. Nr. 10 aus $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
Wasser bei Anwesenheit von Gyps



Nr. 11 aus $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ Wasser bei
Abwesenheit von Gyps



Nr. 12 aus Quellenwasser in Allasch



Saldūdeņu kaļķu struktūra un forma

E. Rozenšteins

Kopsavilkums.

1. Stipri saistījušos saldūdeņu kaļķu pasuga sastāv no mikrokristaliskiem (0,01—0,2 mm) un mesokristaliskiem (0,25—0,7 mm) graudainiem kalcīta agregātiem. Dažu paraugu mikrostruktūrā novērojami agregātu grupējumi rozetu un druzu veidā.

2. Mēreni saistījušos saldūdeņu kaļķu pasugas mikrostruktūras raksturīga pazīme ir kriptu- un pelitomorfi agregāti (0,003—0,005 mm), bet diezgan bieži sastop arī ar sekundāro kristalizāciju pilnīgi vai daļai aizpildītus tukšumus. Sk. mikrofot. Nr. 1 un 3.

3. Irdeno saldūdeņu kaļķu morfoloģijas ērtākai un noteiktākai pētīšanai tos šķiroju ar sedimentāciju ūdenī un sietiem, sadalīdams sešās frakcijās ar dažādu daļiņu lielumu. I. frakcija ar daļiņu lielumu no koloidālā līdz 0,06 mm, II.—V. ar daļiņu caurmēru no 0,06—0,75 mm un VI. — ar daļiņu caurmēru $> 0,75$ mm. Ievāktu saldūdeņu kaļķu I. fr. daudzums svārstās no 7—76%.

Pēc I. fr. raksturīgām morfoloģiskām īpašībām saldūdeņu kaļķus ar dažiem izņēmumiem varētu iedalīt 2 grupās, vedot šo grupēšanu sakarā ar saldūdeņu kaļķu ķīmisko, resp. ūdeņu ķīmisko analīžu rezultātiem, jo saldūdeņu kaļķu rašanās norisinājusies dažāda sastāva un cietuma ūdeņos.

Ķipsu saturošu saldūdeņu kaļķu paraugu I. fr. no Allažu Mazbarģiem un Pulleniem, Stopiņu Zeltiņiem, Salaspils Repiņiem un Maz-Brukņas Pelnājiem rāda mikroskopā šādu ainu: Preparātā novērojami vispirms kaleīta indivīdi un lielākai daļai no tiem ir kristaliska forma. Tāļāk saredzami atsevišķi indivīdi, saauguši pa diviem kopā, un taisni šie saaugušie indivīdi raksturīgi vienai saldūdeņu kaļķu grupai. Līdz šim nav izdevies novērot, ka saaugušiem leņķiem būtu kristalografisks raksturs. Blakus atsevišķiem indivīdiem un viņu saaugumiem, kurus grūti būtu apzīmēt par agregātiem, gadās tipiski graudaini pelitomorfi agregāti. Pēc skaita visvairāk ir agregātu, tad nāk kalcīta indivīdi un samērā reti ir zem leņķa saaugušie indivīdi (sk. mikrofot. Nr. 4, 5 un 6).

Augšā minētie saldūdeņu kaļķi satur daudz ģipsa, ap 4—5%, un ir cēlušies no ģipsu saturošiem ļoti cietiem ūdeņiem. Kaņieru ezera kaļķi, kas aridzan satur ģipsu, kaut gan mazāk, 1,3%, un kas acumirkli atrodas vidēja cietuma ūdenī, neuzrāda I. frakcijā tipiskos zem leņķiem saaugušos kalcīta individuus. Tāļāk, kā morfoloģisks izņēmums būtu uzskatāmas arī šādu, ģipsu saturošu saldūdeņu kaļķu I. frakcijas: Liel-Nabes ezera, Kurmales Āpezera, Cesvaines Šņucenu, Rozenu Rēciema un viena Burtnieka ezera kaļķu parauga, — kuŗās arī nav konstatēti saaugušie kalcīta individī. Beigās minētā saldūdeņu kaļķa grupa, izņemot L.-Nabes ezera kaļķi ar ģipsa saturu līdz 4%, satur maz ģipsa — līdz 2%. Ģipsa klātbūtne še izskaidrojama citādi, un proti — pie dzelzsulfīdu, piritu oksidēšanās, netiešā ceļā rodas ģipss, un galvenais produkts, kas šeit attīstās, ir okera zeme. Okera zemi patiešām gandrīz visās šais vietās izdevās konstatēt.

Brīvu no ģipsa saldūdeņu kaļķu I. frakcija rāda atkal pavisam citādu ainu: tanī sastopam, kā atsevišķus individuus, starp kuŗiem daži ir pat oktaedri, tā arī graudainus agregātus, bet zem leņķa saaugušu individu nav nemaz. Pie šīs otrās irdenās saldūdeņu kaļķu grupas pieder Kaplavas Rožlauka, Maz-Nabes un Burtnieku ezera Mīlītes muižas, Kandavas un Tadaiku Krikmaņu saldūdeņu kaļķi (skat. mikrof. Nr. 7, 8 un 9).

4. Mākslīgā ceļā no brīviem no ģipsa un ģipsu saturošiem kalcija bikarbonātu ūdeņiem ieguvu morfoloģiskā ceļā stipri dažādus kalcīta individuus un agregātus. Še kalcīta izdalīšanās notiek zem fizikālu faktoru iespaida: ūdens iztvaikošana un šķīduma pārsātināšana (skat. mikrofot. Nr. 10 un 11). Dabā, kā viens no svarīgākiem un iespaidīgākiem faktoriem ir ūdensaugu fizioloģiska darbība, un tamdēļ arī dabisku saldūdeņu kaļķu morfoloģija pavisam citāda.

5. Saldūdeņu kaļķu II. frakcijā grupēšanās nav tik pilnīgi novērojama, kā I. Nakošās rupjākās frakcijās grupu izšķirība pilnīgi izzūd, bet tai vietā parādās citas raksturīgas īpašības, kuŗās stāv sakarā galvenā kārtā ar atsevišķu tvertņu ūdens augu un gliemežu saimi. Visu saldūdeņu kaļķu rupjākās frakcijās sastop apkaļķotu augu čaulu drupatas, gliemežu vākus, bez tam vēl augu šķiedras un dažādus daudzumus minerālvielu piemaisījumu. (Arī I. fr. var atrast minēto vielu sīkākus fragmentus). Retāki ir sastopamas Chara foetida sporu kapsēles. Apkaļķotu augu čaulas ir dažādas formas, bieži ar asiem augu attēliem, tā ka pēc kaļķa čaulām var pat noteikt augu. Ve-

cākos saldūdeņu kaļķu krājumos augi gandrīz pilnīgi satrudējuši un čaulas ir ar tukšumiem un kanāliem.

6. Sākumā man likās, ka no ģipsa saturošiem ūdeņiem cēlušies saldūdeņu kaļķi satur vairāk rupju frakciju, ko domāju vest sakarā ar lielāku Ca-jonu koncentrāciju. Paplašinot pētīšanas aploku, nācās konstatēt, ka arī daži brīvi no ģipsa saldūdeņu kaļķi uzrāda samērā lielu rupju frakciju saturu.

7. Saldūdeņu kaļķu agregātu saiste ir tieša un netieša (ar humus-vielām un koloidālo krama skābi). Ar tiešo saisti vienotie agregāti ir dažādi — no sīkstiem līdz drupaiņiem; ar humus-vielām saistītie agregāti ir drupaiņi un viegli sairst, ar krama skābi turpretim ļoti sīksti.

Termiskās disociācijas pētījumi

J. Krustiņsons¹⁾

(Ar 16 zīmējumiem tekstā)

Latvijas Universitātes Fizikālās ķīmijas laboratorijas ziņojumi Nr. 16

Vēsturisks ievads.

Pirmos mēģinājumus termiskā disociācija izdarījis E. Mitscherlich's 1844. g., noteicot kristalizācijas ūdeni saturošas glaubersāls tvaika spiedienu. Sistematiskus pētījumus šajā nozarē pirmais uzsācis Sainte-Claire Deville ar saviem skolniekiem. Viņš pierādījis, ka daudzas vielas augstās temperatūrās sadalās galīgi tikai tad, ja kāds no sadalīšanās produktiem atstāj reakcijas sfēru. Minētais pētnieks savus novērojumus izdarījis homogenās sistēmās, un proti: H₂O tvaikos, CO₂, CO, SO₂ un HCl gāzēs. 1857. gadā Deville²⁾ izskaidro amonija chlorida nenormālo tvaika blīvumu ar šās vielas „disociāciju“. Viņš pirmais lietoja vārdu „disociācija“, kas arī pieņeturēts līdz mūsu dienām, kaut blakus tam sākumā lietoja vēl otru apzīmējumu „termolize“. Pēdējais tomēr rakstos vairs nav sastopams.

Jau toreiz Deville piegrieza vērību analogijai, kāda pastāv starp kāda šķidruma izgarošanu un kādas vielas termisku disociāciju, un salīdzināja šķidruma tvaika spiedienu ar vielas disociācijas spiedienu. Viņa pētījumi šajā nozarē sakopoti grāmatā „Leçons sur la dissociation“, kas iznākusi 1866. g. Parīzē. Deville'a skolnieks Debray³⁾, ejot sava skolotāja pēdās, sāka pētīt galvenā kārtā cietu vielu, kā CaCO₃, disociāciju un atrada, ka viņa skolotāja idejām ir vēl plašāka nozīme, kas izsakāma jau atsevišķā „disociācijas spiediena likumā“, un proti: „Noteiktā temperatūrā disociācijā radušos gāzu spiediens ir konstants un neatka-

1) Autora doktordisertācijas vienas daļas saīsināts izvilkums.

2) Comp. rend. 45, 857 (1857).

3) Comp. rend. 64, 603 (1867).

rīgs no sadalījušās vielas daudzuma⁴. Šis likums, kas saskar ar analogisku šķidrums izgarošanas likumu, piemērojams tikai minētam gadījumam, un nekādā ziņā nē — gāzu disociācijai gāzejādās sastāvdaļās.

Tājak, disociācijas parādībām heterogēnās sistēmās pieskaitāma sāju kristalizācijas ūdens atdalīšanās temperatūru paaugstinot, ko pamatīgi izpētījuši G. Wiedemann's, Pareau, Müller-Erzbach's⁴) u. c. Viņi konstatēja, ka šeit disociācija notiek pakāpeniski, t. i., dotā sāls zaudē ne visu savu kristalizācijas ūdeni, bet rada vairākus starpproduktus ar dažādu ūdens molekulu skaitu. Līdzīgi kristalizācijas ūdeni saturošiem sāļiem izturas arī metālu hlorīdu amonjaka savienojumi (Isambert [1868]; Horstmann [1876]). A. Horstmann's bij pirmais, kas ar labiem panākumiem lietoja termodinamiku ķīmiskos procesos, un proti: pirmā kārtā disociācijas parādībās. Šās pēc savas dabas apgriezeniskās reakcijas, norisinādamās starp cietām un gāzejādām vielām, seko gaistošu vielu izgarošanas likumiem. Pedējām, kā zināms, piemērojams termodinamikas otrais postulāts, kas dod attiecību: $\lambda = Tv \frac{dp}{dT}$, kurā λ ir izgarošanas silums, v — tvaika tilpums, p — tvaika spiediens un T — absol. temperatūra.

Tājak R. Hollmann's⁵) parādījis, ka isomorfi piemaisījumi nelielos vairumos pazemina kristallu tvaika spiedienu.

Šādi ir īsumā tīri zinātniskie un sistēmātiskie galvenie termiskās disociācijas pētījumi. Vēlāk, protams, klāt nākuši daudzi tehniska rakstura pētījumi par vielu sadalīšanos augstās temperatūrās, par ko šajā darbā attiecīgā vietā atsevišķi aizrādīts. Pedējā laikā šajā nozarē daudz strādājis M. Centnerszwer's ar saviem līdzstrādniekiem L. Univ. fizikālās ķīm. laboratorijā.

⁴) Z. physikal. Chem. 19, 135 (1896).

⁵) Z. physikal. Chem. 37, 193 (1901).

Šķidru vielu disociācija.

I.

Tallija karbonāta disociācija un disociācijas spiediena molekulārās depresijas likums.

Šeit apskatīti tie savienojumi, kas parastā temperatūrā gan ir cietas vielas, bet karsējot jau pirms disociācijas temperatūras sasniegšanas kūst, t. i., pārvēršas šķidrā stāvoklī. No šādām vielām šē izpētītas sekošas: Tl_2CO_3 un visu sārņu metālu nitrāti. Šī, augstās temperatūrās šķidro savienojumu grupa tika izvēlēta kā pētījumu objekts aiz tā iemesla, ka izšķīdinot tajos citas vielas, kā arī pašas tās savstarpēji samaisot, varēja sagaidīt interesantas disociācijas parādības. Bet jau pašā sākumā bij jāpiedzīvo tādas eksperimentālas grūtības, kas gandrīz jau laupīja visas cerības iegūt par šiem savienojumiem kādus rezultātus. Augstā temperatūrā tiem tik stipri izpaužas kapillāritāte, ka ilgi nebij iespējams strādāt ne kvalitatīvi, ne kvantitatīvi, jo viela neturējās iesvērtajā silītē, bet izplūda aparātūrā, iedarbodamās līdz ar to uz kvarca cauruli. Pēc vairāku mēnešu mēģinājumiem visi šķēršļi pamazām likvidejās un sākumā lolotās cerības sāka piepildīties.

Kā pirmais no šiem šķidrajiem preparātiem tika pētīts tallija karbonāts. „Kahlbaum“a visaugstākā labuma preparāts Tl_2CO_3 vispirms analizēts. Udens saturs noteikts karsējot preparātu sausējāmā skapī pie 180° , ogļskābe turpretim noteikta karsējot Tl_2CO_3 grūti kausējamā stikla caurulē un uztverot CO_2 ar KOH kaliaparātā. Tallijs noteikts pēc Crookes'a⁶⁾ metodes. Tallija karbonātu karsējot ar sērskābi, pēdējās pārākumu aizdzenot un temperatūru paceļot līdz sarkanai kvēlei, iegūstāms neitrāls tallija sulfāts. Analīzes rezultāti šādi:

Tl ...	86,96%	teorēt.:	87,18%
CO_2 ...	9,31%	„	9,40%
O_2 ...	(3,42)%	„	3,42%
H_2O ...	0,24%	„	—

Šajā darbā lietots senāk aprakstītais horizontālais kompensācijas aparāts⁷⁾, kādēļ mēģinājumu gaitas apraksts šē netiek atkārtots. Kā

⁶⁾ Crookes, Chem. News 8, 243 un Z. anorg. Chem. 23, 155 (1899).

⁷⁾ J. Krustīnsons, Latv. Univ. Raksti XVII, 667 (1927).

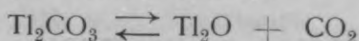
jau sākumā minēts, šķēršļus radīja tas apstāklis, ka šķidrā viela augstā temperatūrā plūda pāri silītes malām un iedarbojās ķīmiski uz stikla, resp., kvarca cauruli. Protams, arī silīte bij jāizvēlas no tāda materiāla, uz kuŗu izkausēts Tl_2CO_3 neiedarbojas. Šam nolūkam piemērots izrādījās ķīmiski tīrs sudrabs. Bet kvarca caurules izsargāšanai no Tl_2CO_3 iedarbības tajā vēl ievietots sudraba cilindrs (14 cm. gaŗš), kuŗā iebāzama sudraba silīte ar vielu. Temperatūras mērošanai lietots ar slāpekli pildīts, veselos grados iedalīts normāltermometrs.

Tl_2CO_3 karsējot, dzirdama sprakšķēšana, pie kam daļa preparāta tiek izsviesta no silītes. Pie $272-273^\circ$ Tl_2CO_3 kūst, augstā temperatūrā gaisā tas zaudē visu savu ogļskābi, pie kam pāri paliek Tl_2O un Tl_2O_3 .

Kvantitatīvi strādājot, tallija karbonāts sākumā jāizkausē sudraba silītē, ogļskābes atmosfērā un tikai tad jāsver, jo pēc tam otrreiz karsējot sprakšķēšana vairs nav novērojama. Starp citu aizrādams uz interesantu parādību, ka tallija karbonātu karsējot niķeļa vai dzelzs silītē, CO_2 atmosfērā, parādās metaliska Tl grauds, turpretīm karsējot to gaisā, grauds nav manāms, bet gan sāk sublimēties oksīdi kā violēti tvaiki. Šāda metaliska Tl „reducēšana“ literatūrā vēl nekur nav minēta un pagaidām šai parādībai nav atrodams kāds pieņemams izskaidrojums. Arī porcelāna traukā šāds „grauds“ nav novērojams, jo tajā iespējama silikātu rašanās.

Tallija karbonātam iegūtie disociācijas rezultāti sakopoti 1. tabulā. Disociācijas temperatūras tuvumā Tl_2O un CO_2 asociācija notiek tik gausi, ka to nav iespējams konstatēt. To var novērot tikai zemākās temperatūrās.

No faŗu teorijas viedokļa reakcijā



mums darišana ar diviem komponentiem (Tl_2O un CO_2) un divām fazēm (šķidru un gāzējādu); tādā kārtā $n = 2$, $F = 2$, kādēļ $P = 2 + 2 - 2$, t. i., disociācija notiek bivariantā sistēmā, kuŗā varam patvaļīgi grozīt divus parametrus, vienu no otra neatkarīgi (spiedienu un izšķīdinātā Tl_2O daudzuma attiecību pret Tl_2CO_3 daudzumu).

1. tabula.

Tallija karbonāta disociācijas temperatūras pie dažādiem spiedieniem.

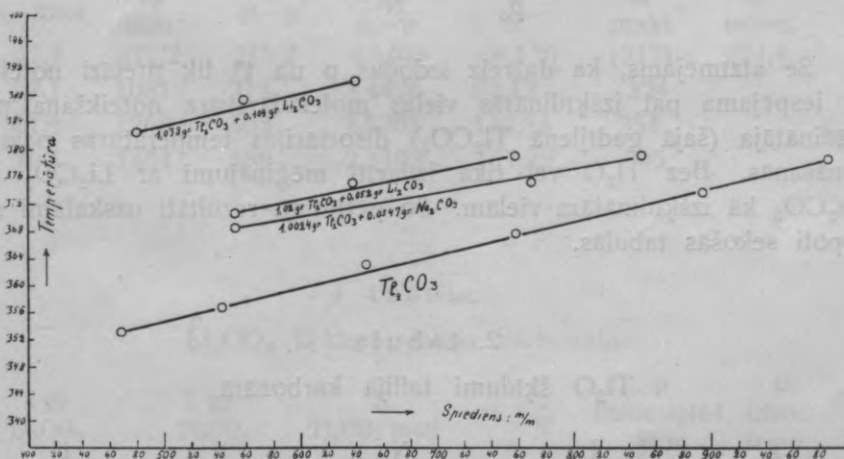
Disociācijas spiediens m/m	Disociācijas temperatūra grados	
	atrastā	aprēķinātā
467	353	352,9
542	356,5	356,5
647	363	361,6
757	367,5	366,9
893	373,5	373,4
986	378,5	377,9

Ja šos datus attēlo koordinātu sistēmā, uz abscisas atzīmējot spiedienu p , uz ordinātas — attiecīgās disociācijas temperatūras, iegūstām isochori (1. zīm.), kurai piemērojams vispārīgs taisnes nolīdzinājums ar konstanto locekli = 330,4 un koeficientu pie argumenta = 0,0482:

$$t = 330,4 + 0,0482 p.$$

Pēc šās formulas aprēķinātās temperatūras atzīmētas augšējās tabulas trešajā slejā.

1. zīm.

Ti₂CO₃ disociācijas liknes.

Sevišķu interesi rada tas apstāklis, ka Ti₂CO₃ karsēšanā, vēl nerasniedzis savu disociācijas temperatūru, pāriet šķidrā stāvoklī. Rodas jautājums, kas notiks ar disociācijas temperatūru, ja šķidrā Ti₂CO₃

izšķīdinās kādu citu vielu, kas ar pirmo nereaģē, piem. Tl_2O , Li_2CO_3 u. c. Šā jautājuma noskaidrošanai izdarīta vesela rinda eksperimentu. Pirmā kārtā tallija karbonātā izšķīdināts Tl_2O . Visvienkāršāki gan būtu Tl_2O ievadams reakcijas maisījumā, karsējot kādu laiku nosvērtu Tl_2CO_3 disociācijas aparātā virs disociācijas temperatūras, pie kam, protams, attīstītos Tl_2O , kas izšķīst tallija karbonātā. Pēc tam tik atliktu noteikt no jauna šķīduma disociācijas temperatūru un, reakcijas masu pēc atdzišanas nosverot, aprēķināt disociācijā radušos Tl_2O . Tomēr praktiski šis paņēmiens nav lietojams, jo izrādās, ka viena daļa tallija karbonāta, no silītes izplūzdama uz sudraba cilindru, vairs nepiedalās kā šķīdinātais kopejā masā. Aiz tā iemesla Tl_2O pagatavojams atsevišķi, karsējot Tl_2CO_3 Frerich'a krāsnī, sudraba tiģelī, CO_2 straumē.

Mēģinājumi ar šādiem šķīdumiem pierādīja, ka šķīduma disociācijas temperatūra paaugstinās tieši proporcionāli izšķīdinātās vielas molekulārai koncentrācijai; tā tad relatīvo disociācijas spiediena depresiju iespējams izteikt ar Raoult'a formulu

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}$$

Še atzīmējams, ka dažreiz izdodas p un t^0 tik precīzi noteikt, ka iespējama pat izšķīdinātās vielas molekulārsvara noteikšana pēc šķīdinātāja (šajā gadījumā Tl_2CO_3) disociācijas temperatūras paaugstināšanās. Bez Tl_2O vēl tika izdarīti mēģinājumi ar Li_2CO_3 un Na_2CO_3 kā izšķīdinātām vielām. Šo pētījumu rezultāti uzskatāmi apkopoti sekošās tabulās.

2. tabula.

Tl_2O šķīdumi tallija karbonātā.

s	L	N	p	t^0
gr. Tl_2O	gr. Tl_2CO_3	Tl_2CO_3 molu skaits	Disoc. spiediens m/m	Disociācijas temperatūra
0,1030	1,0031	0,002140	762	377,5
0,2016	1,0044	0,002142	767	382,5
0,3002	1,0030	0,002139	765	391,5
0,4008	1,0034	0,002140	765	400,5

Tīrā šķīdinātāja (Ti_2CO_3) disociācijas spiediens pie jebkuras temperatūras atrodams pēc Ti_2CO_3 isochores, vai arī pēc formulas

$$p_0 = \frac{t - 330,4}{0,0482}$$

Molekulārsvara M noteikšanai lietojama formula

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{s}{M \cdot N} \quad \text{jeb}$$

$$M = \frac{p_0 \cdot s}{(p_0 - p) \cdot N}$$

Sekošās tabulās sakopoti skaitļi, kas nepieciešami šo formulu lietošanā, kā arī aprēķinātais Ti_2O molekulārsvars.

3. tabula.

Ti_2O molekulārsvara noteikšana tallija karbonātā.

$t-330,4$	p_0 m/m	p_0-p	$\frac{p_0}{p_0-p}$	$\frac{s}{N}$	M prakt.	M teoret.
47,1	977,2	215,2	4,5408	48,130	(217)	424,8
52,1	1081	314	3,4426	94,12	324	
61,1	1268	503	2,5208	140,34	354	
70,1	1454	689	2,1103	187,29	395	

4. tabula.

Li_2CO_3 šķīdumi tallija karbonātā.

s gr Li_2CO_3	L gr Ti_2CO_3	N Ti_2CO_3 moli	$\frac{s}{N}$	p Disoc. spied. m/m	t° Disoc. temp.
0,0520	1,0200	0,002176	23,89	758	379
"	"	"	"	639	375
"	"	"	"	551	370,5
0,1090	1,0380	0,002214	49,23	640	389,5
"	"	"	"	479	382,5
"	"	"	"	559	387,5

5. tabula.

Li₂CO₃ molekularsvara noteikšana tallija karbonātā.

t—330,4	p ₀ m/m	p ₀ —p	$\frac{p_0}{p_0-p}$	M prakt.	M teoret.
48,6	1008	250	4,032	96,3	73,88
44,6	925	286	3,234	77,3	
40,1	832	281	2,960	70,7	
59,1	1226	586	2,092	103,0	
52,1	1080	601	1,797	98,5	
57,1	1184	625	1,994	93,2	

6. tabula.

Na₂CO₃ šķīdumi tallija karbonātā.

s gr. Na ₂ CO ₃	L gr. Ti ₂ CO ₃	N Ti ₂ CO ₃ moli	$\frac{s}{N}$	p Disoc. spied. m/m	t° Disoc. temp.
0,1034	1,0024	0,002138	48,36	746	399,5
0,1598	1,0024	0,002138	74,74	755	409
0,0547	1,0078	0,002149	25,45	598	368
”	”	”	”	850	379
”	”	”	”	703	375

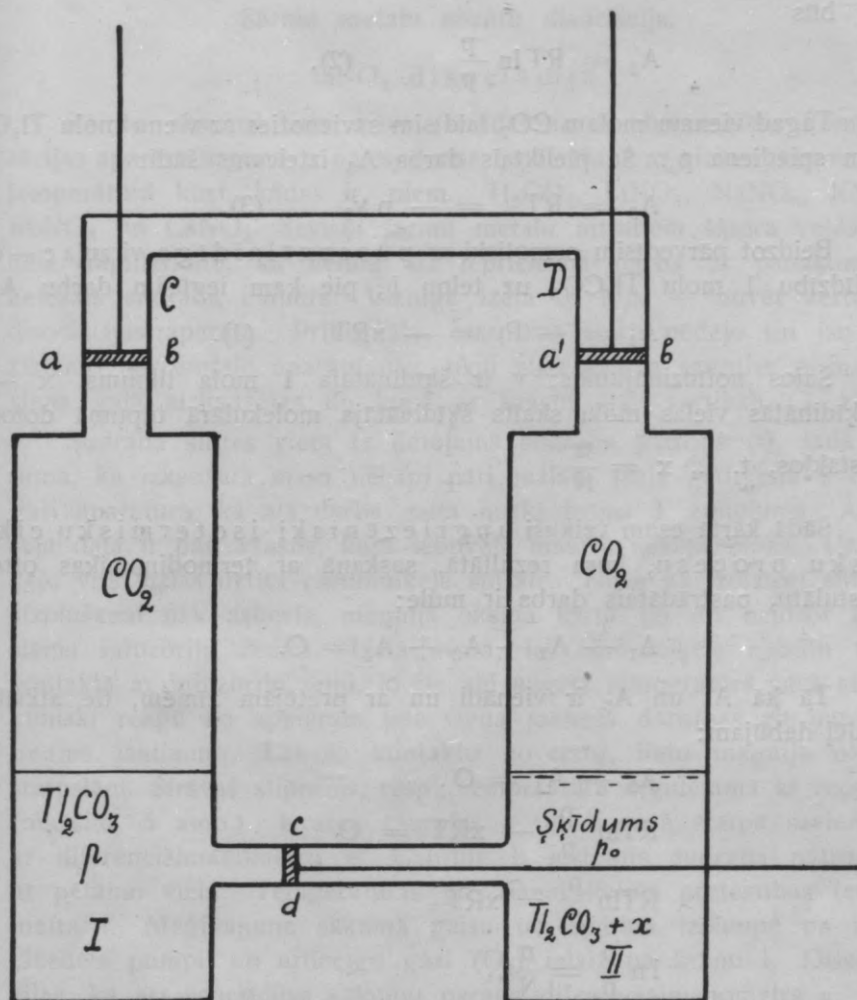
7. tabula.

Na₂CO₃ molekularsvara noteikšana tallija karbonātā.

t—330,4	p ₀ m/m	p ₀ —p	$\frac{p_0}{p_0-p}$	M prakt.	M teoret.
69,1	1433	687	2,085	100,8	106,0
78,6	1630	875	1,862	139	
37,6	780	182	4,285	109	
48,6	1008	158	6,379	162	
44,6	925	222	4,166	105	

Formulas $\frac{p_0-p}{p_0} = \frac{n}{N}$ lietojamību šajā gadījumā pierāda sekošs ciklisks process. Iedomāsimies t. s., „osmotisko mašīnu“ (2. zīm.), kuŗas telpā I atrodas tīrs izkausēts tallija karbonāts zem gāzes spiediena p, bet telpā II — šķīdums, kas satur x molus

2. zīm.



„Osmotiskā mašina“.

kādas citas vielas izkausētā tallija karbonātā zem gāzes spiediena p_0 un osmotiskā spiediena P . Tagad, paceļot caurnelaidīgu virzuli $a-b$, aizvāksim no Tl_2CO_3 telpā I vienu molu CO_2 , kas atrodas zem spiediena p . Še iegūtais darbs A_1 izteicams

$$A_1 = RT = p \cdot v_1 \quad (1).$$

Taļāk pārvedīsim vienu molu CO_2 no cilindra C, kuŗā tas zem

spiediena p , cilindrā D zem spiediena p_0 . Pie tam patērētais darbs A_2 būs

$$A_2 = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (2).$$

Tagad vienam molam CO_2 laidīsim savienoties ar vienu molu Ti_2O zem spiediena p_0 . Še pieliktais darbs A_3 izteicams šādi:

$$A_3 = RT \ln \frac{p_0 v_2}{p_0 v_1} \quad (3).$$

Beidzot pārvedīsim osmotiski ar puscaurlaidīga virzuļa $c-d$ palīdzību 1 molu Ti_2CO_3 uz telpu I , pie kam iegūsim darbu A_4

$$A_4 = -Pv = -xRT \quad (4).$$

Šajos nolīdzinājumos: v ir šķīdinātāja 1 mola tilpums, x — izšķīdinātās vielas molu skaits šķīdinātāja molekulārā tilpumā dotos apstākļos, t. i., $x = \frac{n}{N}$.

Šādā kārtā esam veikuši apgriezēniski-isotermisku ciklisku procesu, kuŗa rezultātā, saskaņā ar termodinamikas otro postulātu, pastrādātais darbs ir nulle:

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0.$$

Tā kā A_1 un A_3 ir vienādi un ar pretējām zīmēm, tie atkrīt, kādēļ dabūjam:

$$A_2 + A_4 = 0.$$

$$RT \ln \frac{p}{p_0} - xRT = 0$$

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = xRT$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{n}{N}.$$

Kad $\frac{p_0 - p}{p_0}$ attiecībā pret 1 ir ļoti mazs lielums, $\ln \frac{p}{p_0}$ vietā varam rakstīt arī $\ln(1 + \frac{p_0 - p}{p_0})$. Pēdējo izteiksmi pēc Taylor'a rindas varam apmainīt pret $\frac{p_0 - p}{p_0}$, un tādejādi gala rezultātā iegūstam $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}$, kas arī bij mūsu gala mērķis.

II.

Sārnu metālu nitrātu disociācija.

LiNO₃ disociācija.

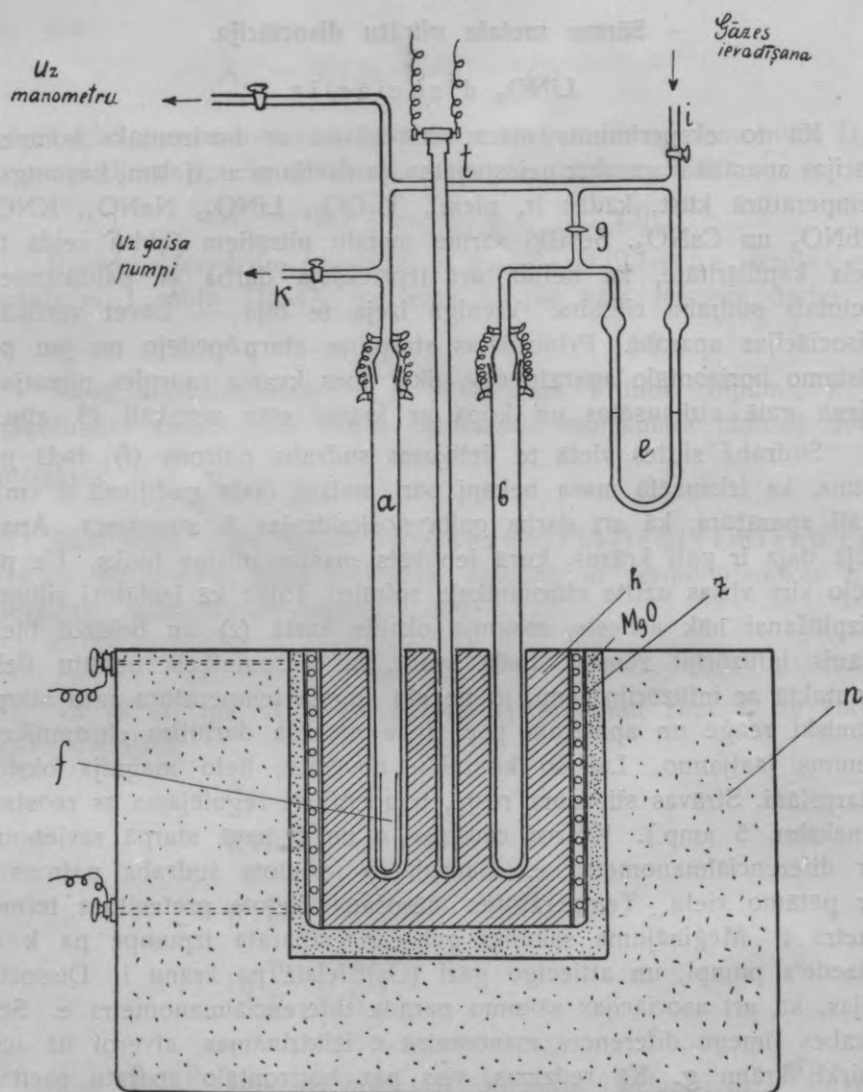
Kā to eksperiments māca, strādāšana ar horizontālo kompensācijas aparātu ir gandrīz neiespējama, ja darišana ar vielām, kas augstā temperatūrā kūst, kādas ir, piem., Ti₂CO₃, LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, RbNO₃ un CsNO₃. Sevišķi sārnu metālu nitrātiem šķidrā veidā tik liela kapillāritāte, ka nelīdz arī iepriekšējā darbā ar panākumiem lietotais sudraba cilindrs. Vienīgā izeja te bija — būvēt vertikālu disociācijas aparātu. Principiālas starpības starp pēdējo un jau pazīstamo horizontālo aparātu nav, tikai abas kvarca caurules pirmajam vienā galā aizkausētas un kopā ar krāsni stāv vertikāli (3. zīm.).

Sudraba silītes vietā te lietojams sudraba patrons (f), tādā gadījumā, ka izkausētā masa nekāpj pāri malām (šajā gadījumā 8 cm.). Pati aparātūra, kā arī darba gaita noskaidrojas 3. zīmējumā. Apakšējā daļa ir pati krāsns, kuņā iebūvēts masīvs misiņa bloks. Uz pēdējo virs vizlas uztīta chromniķeļa spirāle. Tālāk kā izolatori siltuma aizplūšanai nāk asbests, magnija oksīda kārtā (z) un beidzot biezs slānis infūzōriju zemes. Lielā svarā, lai chromniķēls nebūtu tiešā kontaktā ar infūzōriju zemi, jo tie abi augstā temperatūrā savā starpā ķīmiski reaģē un apmēram pēc viena mēneša darbības chromniķeļa tinums jāatjauno. Lai šo kontaktu novērstu, lieto magnija oksīda starpslāni. Strāvas stiprums, resp., temperatūra regulējama ar reostatu (maksim. 5 amp.). Kvarca caurules a un b savā starpā savienotas ar diferenciālmanometru e. Caurulē b ievietots sudraba patrons f ar pētāmo vielu. Temperatūras mērošanai lietots pretestības termometrs t. Mēģinājuma sākumā gaisu no aparāta izpumpē pa k ar Gaede's pumpi, un attiecīgo gāzi (O₂) ielaiž pa krānu i. Disociācijas, kā arī asociācijas sākumu parāda diferenciālmanometrs e. Sērskābes līmeņu diferences manometrā e izlīdzināmas, atveļot uz acmirkli krānu g. Kā redzams, viss par horizontālo aparātu sacitais šē atkārtojas.

Platīnas pretestības termometrs kalibrēts pēc Callendar'a metodes⁸⁾. Kā nulles punkta instruments lietots galvanometrs ar jūtību $4,1 \cdot 10^{-6}$ amp. Ieslēdzot schēmā 100 Ω pretestības, reochorda

⁸⁾ O. Knoblauch und K. Hencky, Anleitung zu genauen techn. Temperaturmessungen, München/Berlin, 1926, p. 151.

3. zīm.



Vertikālais disociācijas aparāts ar kompensāciju.

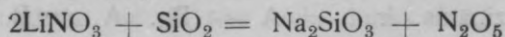
1 milimetrs atbilst 4° . Vērā ņemot, ka vispār Pt — termometrs jau parāda temperatūras maiņu par dažām $0,00001^{\circ}$ un gālvanometrs ļoti jūtīgs, ar lēcas palīdzību viegli nolasāma $\frac{1}{4}$ mm. uz reochorda, kas atbilst 1° precizitātei. Tā kā praktiski regulējamā temperatūras

maiņa krāsni ir arī apm. 1° , tad pie tik augstām temperatūrām (vidēji 550°) minētā mērojamu precizitāte pietiekošā mērā apmierina, un nav nozīmes dzīties pēc lielākas jūtības, kuņu gan pieļauj Pt — termometrs, bet neatļauj pats disociācijas aparāts.

*

Preparāts LiNO_3 pagatavots no Li_2CO_3 , pēdējo apstrādājot ar slāpekļskābi. Iegūtais LiNO_3 karsēts pie 180° vakuumā virs P_2O_5 un pēc tam analizēts:

1) uz N_2O_5 saturu pēc Reich'a⁹⁾, karsējot LiNO_3 un SiO_2 maisījumu, kamēr viss N_2O_5 aiziet:



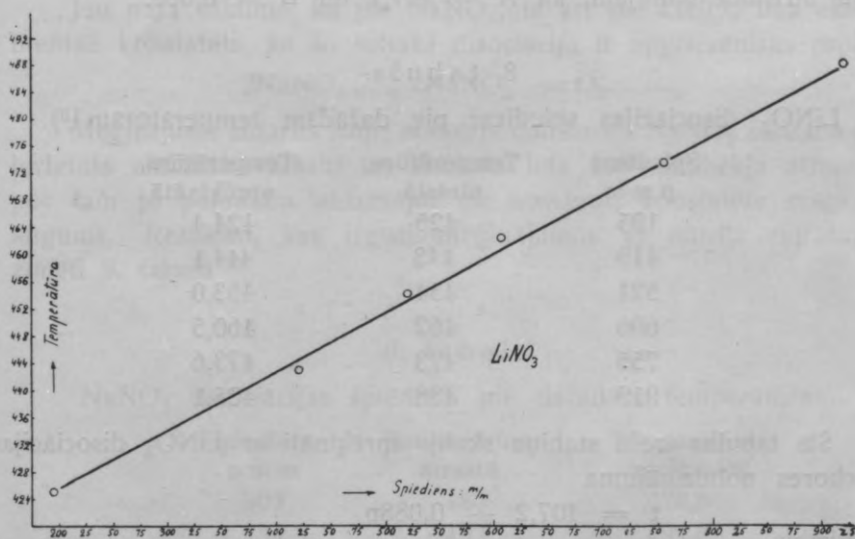
un 2) uz Li_2O saturu, ko nosaka kā sulfātu. Analīzes rezultāti šādi:

Li_2O . . . 21,66%; teoretiski 21,67%

N_2O_5 . . . 78,30% „ 78,33%

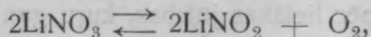
Tā kā LiNO_3 vishigroskopiskākais no visiem I. grupas nitrātiem, sveķot ļoti jāuzmanās, lai tas neuzsūktu mitrumu, resp., visas manipulācijas izdarāmas pēc iespējas jo ātri.

4. zīm.

 LiNO_3 disociācijas isochore.

⁹⁾ Treadwell, 384 (1923).

Visi sekojošie pētījumi par nitrātu disociāciju attiecas tikai uz šās reakcijas pirmo pakāpi, un proti:



pie kam, kā redzams, gāzejādā fazē atrodas tikai viens komponents (skābeklis).

Kā visi citi šē apskatāmie nitrāti, arī LiNO_3 kūst, nesasniedzis savu disociācijas temperatūru (kušanas temp. = 267°). Pētījumi par LiNO_3 disociāciju sakopoti tabulā 8, uz kuŗu pamata zīmēta disociācijas isochore (4. zīm.).

Kā to zīmējums rāda, rodas taisna līnija, kuŗas analitiskā izteiksme, kā zināms, ir $t = A + Bp$. A un B varam aprēķināt, ņemot palīgā LiNO_3 disociācijas isochori, pēc kuŗas katram p dabūjam attiecīgu t, piem.:

$$\begin{aligned} \text{ja } p_1 &= 500 \text{ m/m, tad } t_1 = 451^\circ \\ p_2 &= 920 \text{ ,, ,, } t_2 = 488^\circ. \end{aligned}$$

Nu varam sastādīt divu nolidzinājumu sistemu ar diviem nezināmiem: A un B:

$$\left. \begin{aligned} 488 &= A + 920B \\ 451 &= A + 500B \end{aligned} \right\}'$$

kuŗu atrisinot dabūjam, ka $A = 407,2$ un $B = 0,088$.

8. tabula.

LiNO_3 disociācijas spiedieni pie dažādām temperatūrām¹⁰⁾.

Spiediens p m/m	Temperatūra, atrastā	Temperatūra, aprēķinātā
195	425	424,4
419	443	444,1
521	454	453,0
606	462	460,5
755	473	473,6
919	488	488,1

Šīs tabulas trešā stabiņa skaitļi aprēķināti ar LiNO_3 disociācijas isochores nolidzinājuma

$$t = 407,2 + 0,088p$$

palīdzību.

¹⁰⁾ Skābeklis šajos darbos ņemts no tērauda cilindra un tas saturēja 98,5% O_2 .

NaNO₃ disociācija.

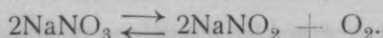
Par NaNO₃ un KNO₃ termisko disociāciju literatūrā atrodami daži dati no W. Hempel'a un K. Schubert'a¹¹⁾, kuŗi stipri atšķiras no še atrastiem. Pēc šo pētnieku datiem NaNO₃ disociācijas temperatūra pie 760 m/m ir 380°, kamēr šajā darbā atrasti 540°. Šāda starpība, domājams, izskaidrojama ar to, ka minēto pētnieku preparāts nav bijis pietiekoši sauss. Kā zināms, NaNO₃ jau pa svēršanas laiku pievelk mitrumu no gaisa, tāpēc šis preparāts disociācijas aparātā iepriekš izkarsējams līdz 300° un atdalītais ūdens tvaiks izsūcams ar gaisa pumpi. Tikai pēc tam var uzsākt novērojumus.

Lai būtu skaidrība, ar cik tīru vielu mums darīšana, Kahlbauma NaNO₃ „pro Analysi“ vēl karsēts vakuumā pie 180° virs P₂O₅ un pēc tam analizēts pēc iepriekšējā darbā attēlotās metodes. Rezultāti šādi:

Na ₂ O . . .	36,56%	; teorēt.: 36,47%
N ₂ O ₅ . . .	63,56%	; „ 63,53%.

Atzīmējams, ka izkausētam NaNO₃ (kušanas t° = 310 — 319°) piemīt sevišķi liela tieksme plūst pāri seklu trauku malām, un tādēļ šeit lietojama tikai vertikālā aparātūra.

Jau pašā sākumā, kā pie NaNO₃, tā arī pie LiNO₃ tika eksperimentāli konstatēts, ka šo nitrātu disociācija ir apgriezēns process:



Mēģinājums izdarīts šādi: nosvērts daudzums NaNO₂ sudraba silītē ievietots elektriskā krāsnī un sasildīts līdz 500° skābekļa atmosfērā, pēc tam to pamazām atdzēsējot un nosverot, konstatēts svara pieaugums. Rezultāti, kas iegūti mēģinājumos ar nātrija nitrātu, atzīmēti 9. tabulā.

9. tabula.

NaNO₃ disociācijas spiediņi pie dažādām temperatūram.

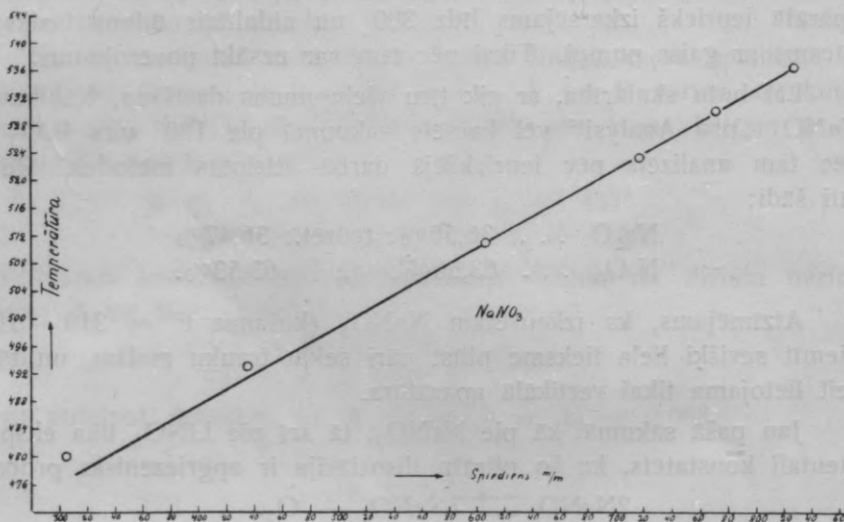
Spiediens p m/m	Temperatūra, atrastā	Temperatūra aprēķinātā
304	480	478,6
434	493	492,8
606	511	511,6

¹¹⁾ Z. f. Elektrochemie 18, 729 (1912).

719	523	524
774	530	530
829	536	536

Šos datus grafiski attēlojot, iegūstam isochori, kas redzama 5. zīmējumā.

5. zīm.

NaNO₃ disociācijas isochore.

Ar tās palīdzību atrodam, ka

$$\begin{aligned}
 p_1 &= 500 \text{ m/m} \text{ atbilst } t_1 = 500^\circ \\
 p_2 &= 800 \text{ ,, ,, } t_2 = 532,8^\circ \\
 p_3 &= 1000 \text{ ,, ,, } t_3 = 566^\circ.
 \end{aligned}$$

Šie skaitļi atļauj rakstīt isochores nolīdzinājumu šādā veidā:

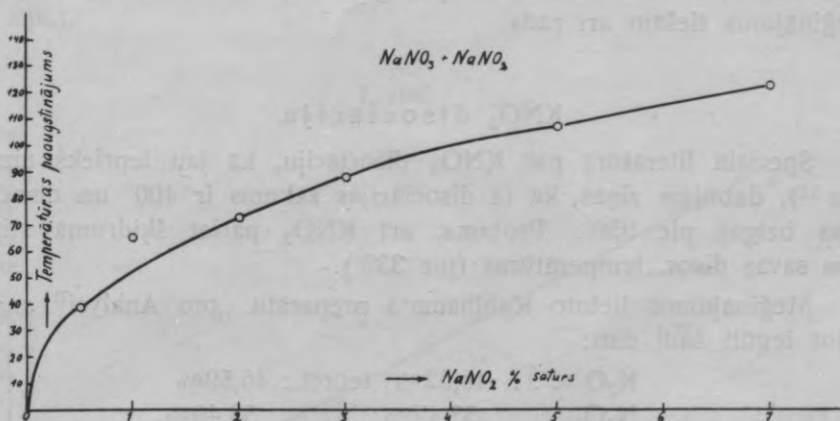
$$t = 445,4 + 0,1093p.$$

Pēc šā nolīdzinājuma aprēķinātās disociācijas temperatūras atrodamas augšējās tabulas trešā stabiņā. Atzīmējams, ka disociācijā radies NaNO₂ šķīst nātrija nitrātā un paaugstina tā disociācijas temperatūru, kādēļ mēģinājumu atkārtojumos katrreiz jālieto jauns preparāts.

NaNO₂ šķīdumi nātrija nitrātā.

NaNO₂ nātrija nitrātā rada šķīdumu, kam, salīdzinot ar tīru NaNO₃, ir ļoti stipri paaugstināta disociācijas temperatūra. Daži uzstādītie eksperimenti ar dažādām NaNO₂ koncentrācijām rāda ainu, kas redzama 10. tabulā.

6. zīm.



NaNO₃ disociācijas temperatūras paaugstinājums no NaNO₂ piemaisījuma.

10. tabula.

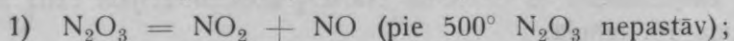
NaNO₃ + NaNO₂ šķīdumu disociācijas temperatūras.

Šķīdumu sastāvs	Disociāc. temp.	Spiediens m/m	Tīrā NaNO ₃ disoc. temp.
1) 1 gr. NaNO ₃ + 0,0005 gr. NaNO ₂	513 ^o	263	474 ^o
2) 1 " " + 0,01 " "	539	256	473,5
3) 1 " " + 0,02 " "	547	263	474
4) 1 " " + 0,03 " "	563	265	474,5
5) 1 " " + 0,05 " "	581	263	474
6) 1 " " + 0,07 " "	596	263	474

Šie skaitļi grafiski attēloti diagrammā (6. zīm.), kurā uz abscisas atzīmēts NaNO₂ procentu saturs, bet uz ordinātas attiecīgs šķīduma disociācijas temperatūras paaugstinājums.

Kā redzams, disociācijas temperatūras molekulārā paaugstinājuma likums te vairs nav piemērojams. Šķiet, ka šie norisinās daudz sarežģītākas parādības, kurās, domājams, arī skābeklis piedalās kā iz-

šķīdušā viela. Bez tam NaNO_2 , kam ir zemāka disociācijas temperatūra, savukārt disociēdams attīsta Na_2O un N_2O_3 . Nātrija oksīds šķīzdams arī no savas puses paaugstina disociācijas temperatūru. N_2O_3 un skābeklis, reaģējami pēc nolidzinājumiem:



2) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (pie 500° , apm. 56,5% NO_2 ir disociēts), rada reakcijas caurulē uz brīdi pat gāzu tilpuma samazināšanos, ko mēģinājums tiešām arī rāda.

KNO₃ disociācija.

Speciālā literatūrā par KNO_3 disociāciju, kā jau iepriekš aizrādīts¹²⁾, dabūjam ziņas, ka tā disociācijas sākums ir 400° un disociācijas beigas pie 950° . Protams, arī KNO_3 pāriet šķīdumā stipri zem savas disoc. temperatūras (pie 339°).

Mēģinājumos lietoto Kahlbaum'a preparātu „pro Analysi“ analizējot iegūti šādi dati:

K_2O . . . 46,62%; teorēt.: 46,59%

N_2O_5 . . . 53,47%; „ 53,40%.

Šie skaitļi pietiekoši definē lietojamo preparātu un tas atzīstams par pilnīgi noderīgu zinātniskiem pētījumiem.

Visi mēģinājumi izdarīti vertikālā kompensācijas aparātā, pie kam novērots, ka KNO_3 disociācija pa daļai norisinās periodiski, t. i., disociācijas temperatūrā sākumā novērojams gāzes tilpuma palielinājums reakcijas caurulē, bet pēc tam temperatūru nemainot, šis tilpums arī nemainās, apmēram 10—20 minūtes. Tad atkal sāk tilpums maināmi pieaugt.

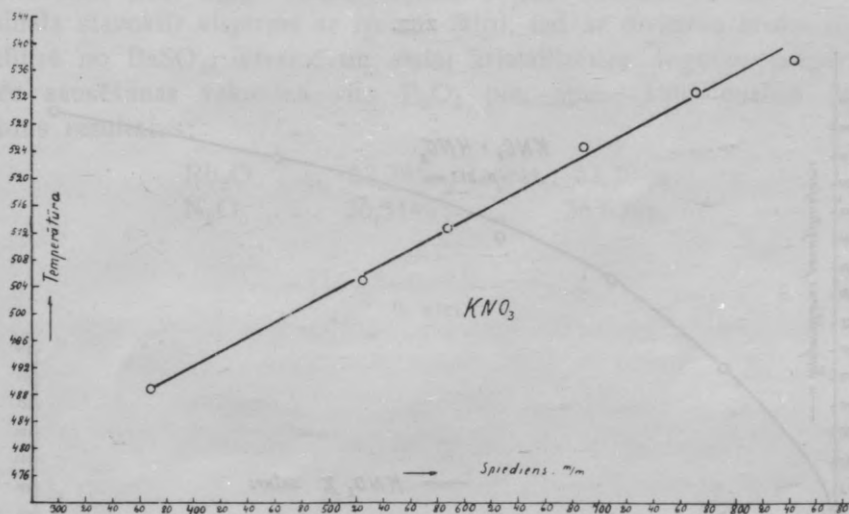
Paceļot temperatūru pāri KNO_3 disociācijas temperatūrai, sevišķi pie zemiem spiedieniem, novērojami caurulē brūni NO_2 tvaiki (nelielos daudzumos). Šī parādība novērojama arī pie citiem šeit izpētītiem nitrātiem. Disociācijas periodiskais pārtraukums izskaidrojams ar to, ka disociācijā atbrīvotais KNO_2 šķīzdams paaugstina uz mirkli šķīduma disoc. temperatūru. Bet vērā ņemot, ka KNO_2 pašam par sevi disoc. temperatūra zemāka, nekā kālija nitrātam, tas drīzi viss sadalās un rada jaunus sadalīšanās produktus, kas savukārt iespaido KNO_3 disociācijas gaitu. Še norisinās šādas reakcijas:

¹²⁾ loc. cit.

- 1) $2\text{KNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$
- 2) $2\text{KNO}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$
- 3) $\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{NO}$
- 4) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

Kālija nitrāta disoc. temperatūras, atkarībā no spiediena, izpētītas un pievestas 11. tabulā, kā arī grāfiski attēlotas diagrammā (7. zīm.).

7. zīm.

KNO₃ disociācijas isochore.

11. tabula.

KNO₃ disociācijas spiedieni pie dažādām temperatūram.

Disociācijas spiediens m/m	Disociācijas temperatūra gradus atrastā	Disociācijas temperatūra gradus aprēķinātā
368	489°	487,8°
523	505	505,6
586	513	512,8
686	525	524,3
768	533	533,6
840	538	541,8

Tabulas trešā stabiņā atzīmētās temperatūras aprēķinātas pēc KNO_3 isochores nolīdzinājuma:

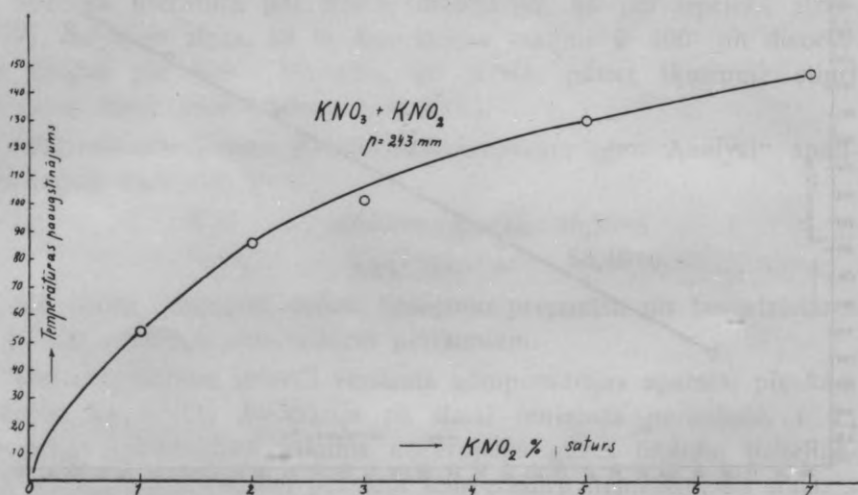
$$t = 445,7 + 0,1145p,$$

kas sastādīts līdzīgi iepriekšējiem.

KNO_2 šķīdumi kālija nitrātā.

Arī KNO_2 izšķīdinot kālija nitrātā, novērojams ļoti liels disoc. temperatūras paaugstinājums, kas nav proporcionāls KNO_2 molekulārai koncentrācijai. Pie 242–247 m/m spiediena iegūtie rezultāti sakopoti 12. tabulā un grafiski attēloti 8. zīmējumā.

8. zīm.



KNO_3 disociācijas temperatūras paaugstinājums no KNO_2 piemaisījuma.

12. tabula.

$\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3$ šķīdumu disociācijas temperatūras.

	Šķīduma sastāvs	Disociāc. temperatūra	Spiediens m/m	Tirā KNO_3 disoc. temp. ¹³⁾
1)	1,0000 gr. $\text{KNO}_3 + 0,0100$ gr. KNO_2	529 ⁰	247	475 ⁰
2)	" " +0,0200 " "	560	245	474,3
3)	" " +0,0300 " "	575	242	474
4)	" " +0,0500 " "	604,5	245	474,3
5)	" " +0,0700 " "	621	242	474

¹³⁾ Atrastas interpolējot.

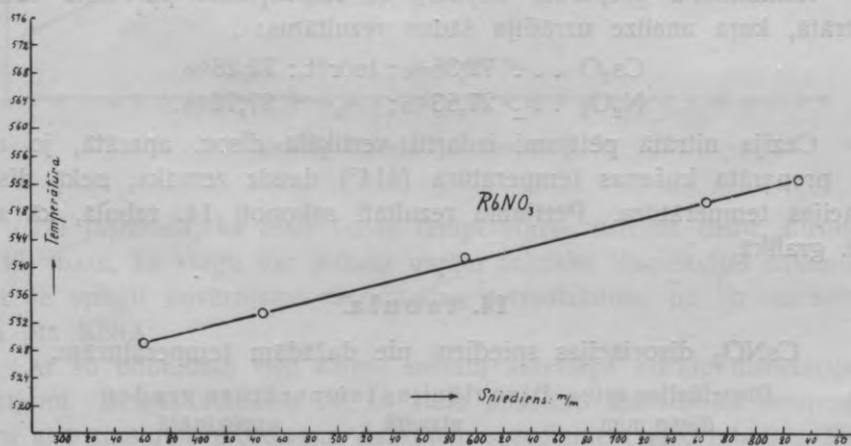
Šis gadījums ir pilnīgi analogisks augstāk aprakstītiem NaNO_3 un NaNO_2 maisījumiem, kādēļ viss tur sacītais attiecināms arī uz šejieni.

RbNO_3 disociācija.

Rubidija nitrāts pagatavots no rubidija chlorida, pēdējo vispirms ar konc. sērskābi karsējot, kamēr HCl tvaiki pazūd; pēc tam, uz brīvas liesmas platīnas bļodiņā karsējot, to atbrīvo no liekās sērskābes. Iegūto Rb_2SO_4 tālāk pārvērš nitrātā, pieliekot ekvivalentu daudzumu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Karstu šķīdumu (lai nerastos BaSO_4 koloidālā stāvoklī) vispirms ar Nutsch-filtru, tad ar divkārtu kroku filtru atfiltrē no BaSO_4 , ietvaicē un atstāj kristālizēties. Iegūtais preparāts pēc sausēšanas vakuumā virs P_2O_5 pie, apm., 180° analizē deva šādus rezultātus:

Rb_2O . . . 63,23%; teorēt.: 63,39%
 N_2O_5 . . . 36,31%; „ 36,63%.

9. zīm.



RbNO_3 disociācijas isochore.

Tā kā šie skaitļi liecina par pietiekošu preparāta tīrību, tas izpētīts termiskās disociācijas aparātā un iegūtie dati atzīmēti 13. tabulā, kā arī grafiski attēloti 9. zīmējumā.

13. tabula.

RbNO₃ disociācijas spiedieni pie dažādām temperatūrām.

Disociācijas spiediens m/m	Disociācijas temperatūra grados atrastā	apreķinātā
361	529	528,9
446	533	533,0
592	541	540,3
765	549	548,8
832	552	552,0

13. tabulas trešajā stabiņā atkal atrodami skaitļi, kas apreķināti, pieņemot, ka RbNO₃ disoc. isochore ir taisna līnija. Zinot, ka pie $p_1 = 400$ m/m $t_1 = 530,8^\circ$ un pie $p_2 = 800$ m/m $t_2 = 550,5^\circ$, varam rakstīt vispārīgu isochores nolīdzinājumu šādi:

$$t = 511,1 + 0,04925p.$$

Beidzot atliek vēl pēdējais sārmu metalu nitrāts, un proti: cezija nitrāts.

CsNO₃ disociācija.

Kahlbaum'a preparāts Cs₂CO₃ ar slāpekļskābi pārvērsts cezija nitrātā, kuŗa analīze uzrādīja šādus rezultātus:

Cs₂O . . . 72,38%; teorēt.: 72,28%

N₂O₅ . . . 27,53%; „ 27,72%.

Cezija nitrātā pētījumi izdarīti vertikālā disoc. aparātā, jo arī šā preparāta kušanas temperatūra (414°) daudz zemāka, nekā disociācijas temperatūra. Pētījumu rezultāti sakopoti 14. tabulā, kā arī 10. grafikā.

14. tabula.

CsNO₃ disociācijas spiedieni pie dažādām temperatūrām.

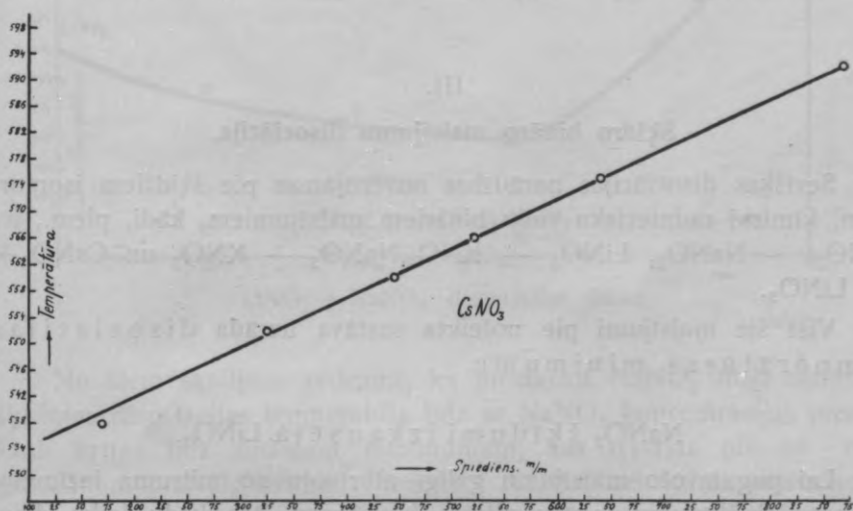
Disociācijas spiediens m/m	Disociācijas temperatūra grados atrastā	apreķinātā
169	538	540
324	552	551,5
444	560	560,5
521	566	566,2
638	575	575
864	592	591,8

Augšējās tabulas trešā stabiņa skaitļi aprēķināti pēc CsNO_3 disoc. isochores nolīdzinājuma, kam šajā gadījumā šāds veids:

$$t = 527,4 + 0,0745 p.$$

Šis nolīdzinājums iegūts uz isochores pamata, kuŗa ir taisna līnija, kādēļ $p_1 = 400$ m/m atbilst $t_1 = 557,2^\circ$ un $p_2 = 800$ m/m atbilst $t_2 = 587^\circ$.

10. zīm.

CsNO₃ disociācijas isochore.

Vel jāaizrāda, ka disociācijas temperatūras tuvumā disoc. ātrums ir tik mazs, ka viegli var palaist gaŗām faktisko disociācijas sākumu. Arī še spilgti novērojams disociācijas periodiskums, uz ko aizrādīts jau pie KNO₃.

Ar šo nobeidzas visu sārnu metalu atsevišķu nitrātu disociācijas pētījumi. Beigās atzīmēts vēl šo vielu absolūto disociācijas temperatūru salīdzinājums pie diviem dažādiem spiedieniem (15. tabula). Pēc Ramsay'a un Young'a likuma ķīmiski radnieciskām vielām absolūto viršanas temperatūru attiecībai pie diviem dažādiem spiedieniem jābūt gandrīz konstantai¹⁴⁾. Kā redzams no 15. tabulas, šis likums zināmā mērā attiecināms arī uz vielu disociācijas temperatūrām.

¹⁴⁾ Nernst, Theoretische Chemie, p. 70 (1926).

15. tabula.

Nitrāti	Absol. disoc. temp. T_1 pie 400 m/m	Absol. disoc. temp. T_2 pie 760 m/m	$\frac{T_1}{T_2}$
LiNO_3	715,5	747	0,9579
NaNO_3	762	801,5	0,9508
KNO_3	764,5	806	0,9486
RbNO_3	804	821,5	0,9788
CsNO_3	830	857	0,9685

III.

Šķidro bināro maisījumu disociācija.

Sevišķas disociācijas parādības novērojamas pie šķidriem isomorfem, ķīmiski radniecisku vielu bināriem maisījumiem, kādi, piem., ir: $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$, $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ un $\text{CsNO}_3 + \text{LiNO}_3$.

Visi šie maisījumi pie noteikta sastāva uzrāda disociācijas temperatūras minimumu.

 NaNO_3 šķīdumi izkausētā LiNO_3 .

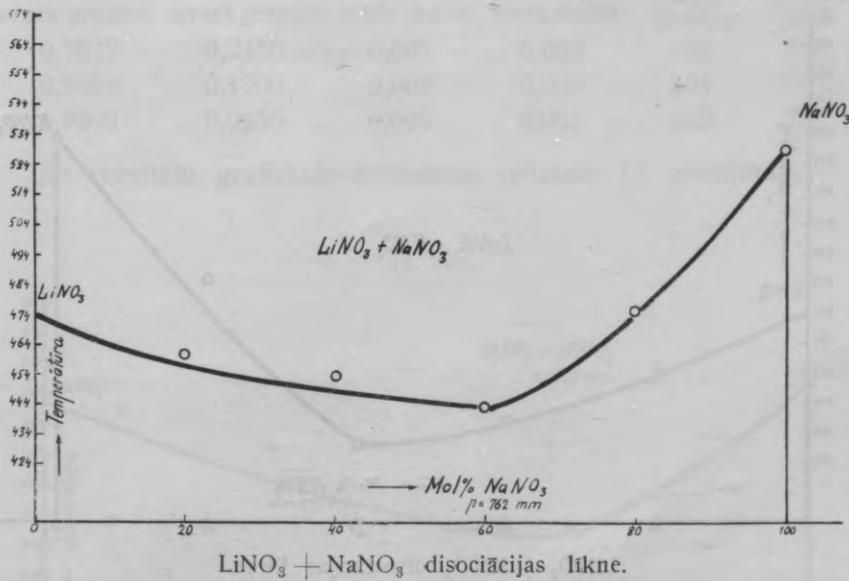
Lai pagatavoto maisījumu galīgi atbrīvotu no mitruma iezīmēm, kā arī, lai šķīdumu iegūtu pilnīgi homogēnu, tas kādu laiku disociācijas aparātā jākarsē pie temperatūras dažus gradus virs maisījuma kušanas punkta. Pēc tam gāze izsūcama ar Gaede's pumpi un ielaižams sauss skābeklis. Tad jau var ķerties pie maisījuma disociācijas temperatūras noteikšanas. Šādā kārtā atrastie, vairākas reizes pārbaudītie rezultāti sakopoti 16. tabulā un attēloti grāfiski 11. zīmējumā.

16. tabula.

Maisījumu $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3$ disociācijas temperatūras.

NaNO_3 svars gramos	LiNO_3 svars gramos	NaNO_3 molu skaits	LiNO_3 molu skaits	Disociāc. temper. grados	Disociāc. spiediens m/m
0,1700	0,5516	0,002	0,008	461	762
0,3400	0,4128	0,004	0,006	454	763
0,5100	0,2758	0,006	0,004	443	762
0,6800	0,1379	0,008	0,002	475	762

11. zīm.



No šiem skaitļiem redzams, ka piemaisot NaNO₃ lītija nitrātam, šķīduma disociācijas temperatūra līdz ar NaNO₃ koncentrācijas pieaugšanu kritas līdz zināmam minimumam, kas iestājas pie 60 mol-procentiem NaNO₃ satura. Piemaisot NaNO₃ vēl vairāk, disociācijas temperatūra atkal pieaug. Arī šē novērojamas augstāk minētās periodiskās disociācijas parādības. Paceļot temperatūru, apm. 20° virs disociācijas punkta, aparātā parādās dzeltenīgi NO₂ tvaiki, bet temperatūru pazeminot zem disociācijas temperatūras, spilgti novērojama pretējā reakcija, t. i., asociācija.

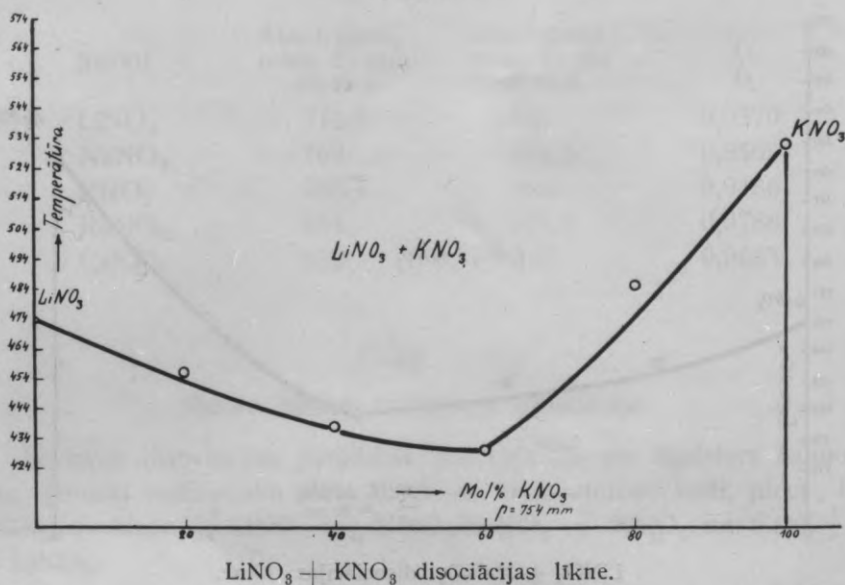
KNO₃ šķīdumi izkausētā LiNO₃.

17. tabula.

Maisījumu LiNO₃ + KNO₃ disociācijas temperatūras.

KNO ₃ svars gramos	LiNO ₃ svars gramos	KNO ₃ molu skaits	LiNO ₃ molu skaits	Disociāc. temper. grados	Disociāc. spiediens m/m
0,2022	0,5516	0,002	0,008	456	761
0,4044	0,4137	0,004	0,006	438	753
0,6066	0,2758	0,006	0,004	430	755
0,8088	0,1379	0,008	0,002	485	752

12. zīm.



Uzskatāmā veidā šis gadījums attēlots 12. zīmējumā.

Sakarsējot maisījumu no 20 mol % KNO₃ un 80 mol % LiNO₃, apm., 7° virs tā disociācijas temperatūras, pēc, apm., pusstundas disociācija „apstājas“ un tālāk parādās dzeltēni tvaiki. Tas no jauna apstiprina augstāk izteiktās domas, ka disociācijā radušies produktam MeNO₂ ir zemāka disociācijas temperatūra, nekā MeNO₃. Vēl jāatzīmē tā interesantā parādība, ka piemaisot šķīdumam vairāk kā 70 mol % tā komponenta, kuļa disociācijas temperatūra augstāka, brūnie tvaiki vairs neparādās, kas dod iemeslu domāt, ka MeNO₂ disociācija tādā gadījumā tiek apturēta.

KNO₃ šķīdumi izkausētā NaNO₃.

18. tabula.

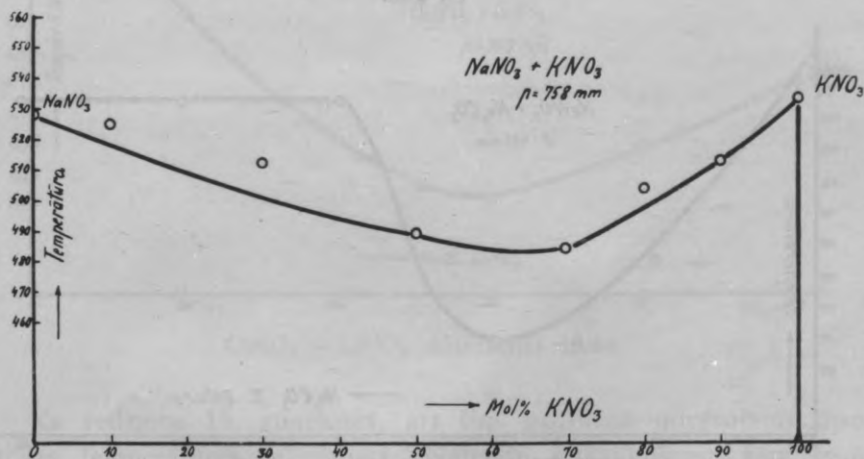
Maisījumu NaNO₃ + KNO₃ disociācijas temperatūras.

KNO ₃ svars gramos	NaNO ₃ svars gramos	KNO ₃ molu skaits	NaNO ₃ molu skaits	Disociāc. temper. grados	Disociāc. spiediens m/m
0,1011	0,7650	0,001	0,009	525	758
0,3033	0,5950	0,003	0,007	512,5	758
0,4044	0,3400	0,004	0,004	489	757

KNO ₃ svars gramos	NaNO ₃ svars gramos	KNO ₃ molu skaits	NaNO ₃ molu skaits	Disociāc. temper. grados	Disociāc. spiediens m/m
0,7077	0,2550	0,007	0,003	485	758
0,8088	0,1700	0,008	0,002	504	755
0,9099	0,0850	0,009	0,001	513	755

Šo rezultātu grafiskais attēlojums redzams 13. zīmējumā.

13. zīm.



NaNO₃ + KNO₃ disociācijas likne.

Na₂CO₃ šķīdumi izkausētā NaNO₃.

Mēģinājumi ar šķīdriem bināriem maisījumiem tikai tad iespējami, ja, no vienas puses, abiem komponentiem kopīgs katjons vai anjons, no otras — ja tie labi šķīst viens otrā. Šādu kombināciju nav daudz. Sekojošais piemērs ar NaNO₃ + Na₂CO₃ rāda disociācijas gadījenu, kad abi komponenti aprobežotos vairumos šķīst viens otrā. Na₂CO₃ šķīstamība izkausētā NaNO₃ vērojama no šādiem datiem:

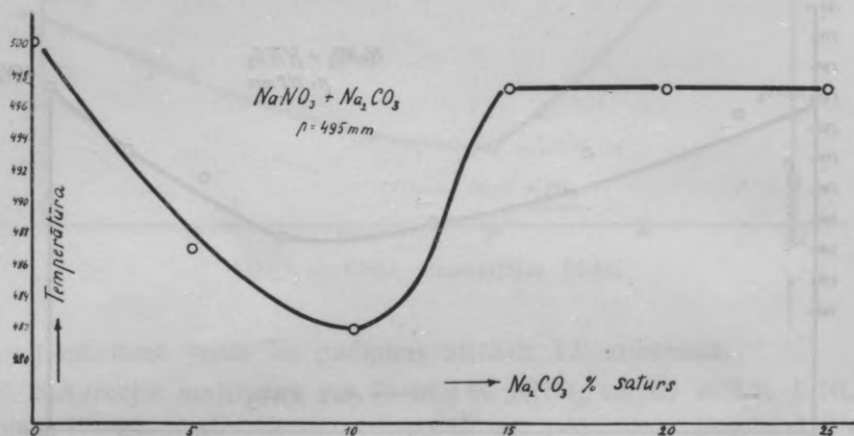
maisījumam no 10 ⁰ / ₀ Na ₂ CO ₃ un 90 ⁰ / ₀ NaNO ₃	kausējums zem disociācijas temperatūras dzidr,
„ 15 ⁰ / ₀ „ 85 ⁰ / ₀ „	kausējums pie disociācijas temperatūras dzidr,
„ 30 ⁰ / ₀ „ 70 ⁰ / ₀ „	kausējums duļķains,
„ 50 ⁰ / ₀ „ 50 ⁰ / ₀ „	„ „

19. tabula.

Maisījumu $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ disociācijas temperatūras.

NaNO_3 svars gramos	Na_2CO_3 svars gramos	Disociāc. temper. grados	Disociāc. spie- diens m/m
1	0,05	487	495
„	0,10	482	498
„	0,15	497	489
„	0,25	496	494

14. zīm.

 $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ disociācijas likne.

Kā no attēlotās liknes redzams, šķīduma disociācijas temperatūra kļūst konstanta, tikko NaNO_3 piesātināts ar Na_2CO_3 . Bez tam šajā mēģinājumā novērots, ka Na_2CO_3 katalītiski mazliet paātrina reakciju.

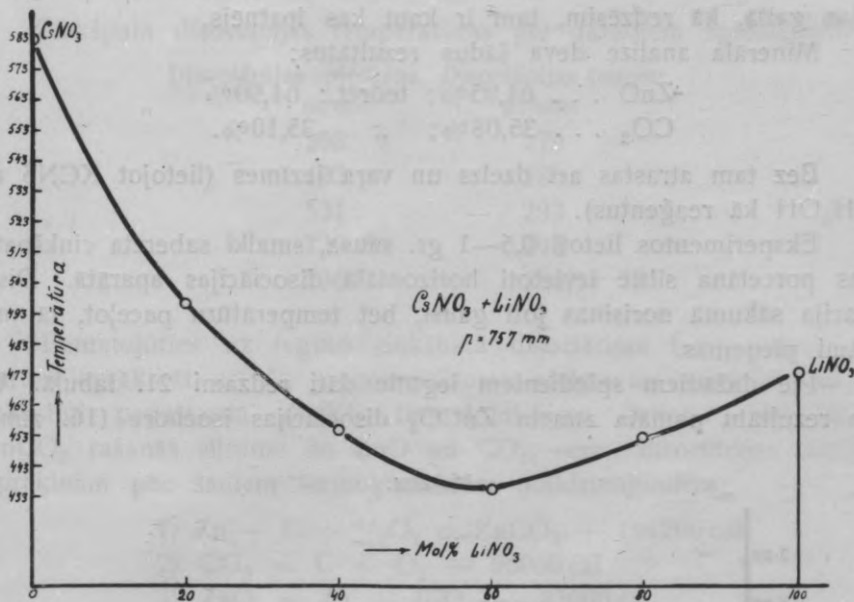
 LiNO_3 šķīdumi izkausētā CsNO_3 .

20. tabula.

Maisījumu $\text{CsNO}_3 + \text{LiNO}_3$ disociācijas temperatūras.

LiNO_3 svars gramos	CsNO_3 svars gramos	LiNO_3 molu skaits	CsNO_3 molu skaits	Disociāc. temper. grados	Disociāc. spiediens m/m
0,1379	1,5584	0,002	0,008	496	756
0,2758	1,1688	0,004	0,006	455	755
0,4128	0,7792	0,006	0,004	435	762
0,5516	0,3896	0,008	0,002	452	755
0,6205	0,1948	0,009	0,001	456	751

15. zīm.



$\text{CsNO}_3 + \text{LiNO}_3$ disociācijas likne.

Kā redzams 15. zīmējumā, arī šinī gadījumā novērojams disociācijas temperatūras minimums. Noteiktu izskaidrojumu šām parādībām nav izdevies pagaidām atrast. Ir iespējams, ka šē rodas savienojumi, kas atgādina Roozeboom'a kristalohidrātus¹⁵⁾.

Ar to nobeidzas šķidro savienojumu un to maisījumu disociācijas pētījumi. Mēs redzējam, kā kāda viela ar savu klātbūtni iespaido šķidrās vielas disociāciju. Turpmākās nodaļas pētījumi rāda, ka arī cietas vielas klātbūtne dažreiz var atstāt iespaidu uz kādas cietas vielas disociāciju.

IV.

Cietu šķīdumu disociācija.

Īpatnējas parādības novērojamas minerāla cinkšpata disociācijā. Dabīgais minerāls ZnCO_3 (iegūts no „Staatl. Mineralien Niederlagē, Freiberg, Sa) pēc savas disociācijas isochores gan atgādina pārejos,

¹⁵⁾ Z. physikal. Chem. 10, 502 (1892).

līdz šim izpētītos, mākslīgos cietos preparātus, tomēr pašā disociācijas gaitā, kā redzēsim, tam ir kaut kas īpatnējs.

Minerāla analīze deva šādus rezultātus:

ZnO . . . 64,95%; teorēt.: 64,90%

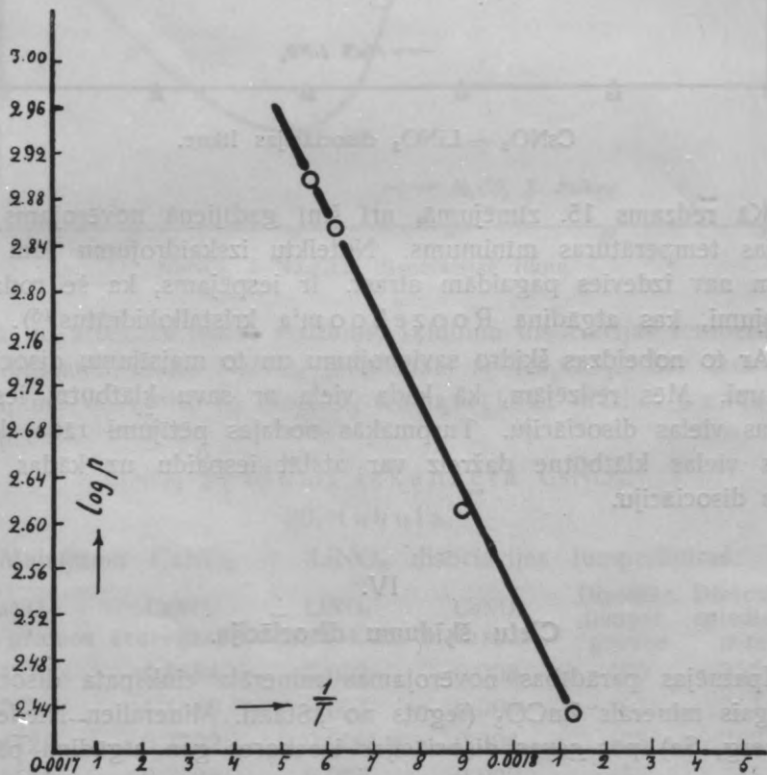
CO₂ . . . 35,08%; „ 35,10%.

Bez tam atrastas arī dzelzs un vara iezīmes (lietojot KCNS un NH₄OH kā reaģentus).

Eksperimentos lietoti 0,5—1 gr. sausa, smalki saberzta cinkšpata, kas porcelāna siltītē ievietoti horizontālā disociācijas aparātā. Disociācija sākumā norisinās ļoti gausi, bet temperatūru paceļot, tā mānāmi pieņemas.

Pie dažādiem spiedieniem iegūtie dāti redzami 21. tabulā. Uz šo rezultātu pamata zīmēta ZnCO₃ disociācijas isochore (16. zīm.).

16. zīm.



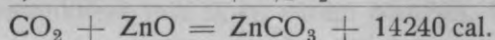
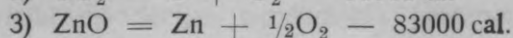
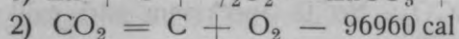
Cinkšpata disociācijas isochore.

21. tabula.

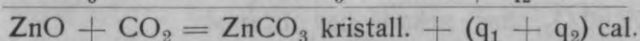
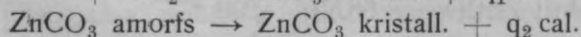
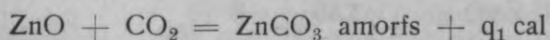
Cinkšpata disociācijas temperatūras pie dažādiem spiedieniem.

Disociācijas spiediens m/m	Disociācijas temper. grados
268	279
403	286
531	293
739	295
796	296,5

Pamatojoties uz iegūto cinkšpata disociācijas temperatūru, varam aprēķināt arī šā procesa siltuma efektu un salīdzināt to ar mākslīgi pagatavotā $ZnCO_3$ termoķīmiskiem datiem. Nogulsnētā $ZnCO_3$ rašanās siltumu no ZnO un CO_2 , resp., disociācijas siltumu aprēķinām pēc šādiem termoķīmiskiem nolīdzinājumiem:



Tā kā amorfam un sīkkristallu preparātam ir lielāks brīvās enerģijas krājums, nekā rupjkristalliskam, tad arī rašanās, resp., disociācijas siltums rupjkristalliskam $ZnCO_3$ (kas aprēķināts arī no komponentu rašanās siltumiem) būs lielāks, nekā amorfam, kā to rāda sekošo nolīdzinājumu summējums:



Tā tad nogulsnētā $ZnCO_3$ disociācijas siltums ir 14240 cal. Attiecībā uz cinkšpata disociācijas siltumu literatūrā norādījumu nav, kādēļ varam to še aprēķināt pēc Nernst'a formulas:

$$\log p = - \frac{Q}{4,571 \cdot T} + 1,75 \log T + 6,081 \quad (p = \frac{m}{m})$$

$$\text{jeb } Q = 4,571 \cdot 1,75 \cdot T \cdot \log T + 4,571 \cdot 6,081 \cdot T - 4,571 \cdot T \cdot \log p.$$

Uz isochores katram spiedienam interpolējot atrodam attiecīgu absol. disociācijas temperatūru un no tās aprēķinām disociācijas siltumu Q (skat. 22. tabulu).

22. tabula.

p ^m /m	T(absol)	Q cal
300	554°	21288
400	559	21162
500	564,5	21232
600	567,5	21073
700	568,5	20933

Nemot no visiem 5 gadījieniem vidējo skaitli, dabūjam $Q = 21137$ cal.

Turpmākie mēģinājumi ar cinkšpatu izdarīti nolūkā konstatēt, vai tas disociācijā nerada arī starpproduktus, kā tas novērots pie PbCO_3 ¹⁶). Šam nolūkam 0,4724 gr. cinkšpata, apm., 80 stundas karsēti disociācijas aparātā. Šajā laika sprīdī iestājas moments, kad pie 497 m/m spiediena, 280°—300° intervallā disociācija apstājas. Pāri palikušo produktu nosverot, (0,4700 gr.) noskaidrojas, ka atdalījušies tikai 0,0024 gr. CO_2 . No tā aprēķinām pāri palikušā produkta sastāvu.

Radušies:

$$\text{ZnO molprocenti: } \frac{0,0024 \cdot 10^4}{35,13 \cdot 0,4724} = 1,45$$

un atlikušies

$$\text{ZnCO}_3 \text{ molprocenti: } 98,55,$$

kas norāda uz šādu pāri palikušā produkta sastāvu:

$$\frac{\text{Moli ZnO}}{\text{Moli ZnCO}_3} = \frac{1,45}{98,55} = \frac{3}{200} \text{ jeb}$$

$3\text{ZnO} \cdot 197\text{ZnCO}_3$, kas nekādi nav ticams.

Šo produktu vēl tālāk karsējot izrādās, ka tā disociācijas temperatūra pacēlusies līdz 307° pie 514 m/m spiediena. Turpinot karsēšanu pie 307—315°, pēc apm. 80 stundām disociācija atkal apstājas. Tagad konstatējams 0,0022 gr. svara zaudējums, kas ar iepriekšējo kopā sastāda 0,0046 gr. Izskaitļojums rāda, ka iegūtā produkta sastāvam jābūt $3\text{ZnO} \cdot 97\text{ZnCO}_3$, kas maz ticams.

Vel vairāk lai to sadalītu, krāsns temperatūra jāpaceļ augstāk, un proti: līdz 320° pie 350 m/m spiediena, kad disociācija atkal sākas.

¹⁶) Centnerszwer, Falk, Awerbuch, Z. physikal. Chem. 115, 29 (1925).

Aizrādāms, ka asociācija šajos gadījumos nav novērota. Bez tam uzstādīts mēģinājums disociācijas beigu konstatēšanai. 0,7449 gr. svaiga cinkšpata 15 stundas karsēti temperatūru intervālā 300—392°. Pēc tam iegūtā produkta disociācijas temperatūra izrādījās 346° pie 763 m/m spiediena. Šajā laikā no preparāta atdalījušies 0,0477 gr. CO₂, ar ko radušies 18,23 molprocenti ZnO. Preparāts karsēts vēl 10 stundas, pēc kam disociācijas temperatūra pacēlusies līdz 358° pie 766 m/m spiediena. Kopīgais CO₂ zaudējums iztaisa jau 0,1144 gr. un preparāts satur 43,71 molprocentus ZnO. Tālāk preparāts atkal karsēts 15 stundas, pēc kam disociācijas sākuma temperatūra bij pacēlusies līdz 455° pie 761 m/m spiediena.

Tādā kārtā kopīgais CO₂ zaudējums ir 0,2509 gr., pie kam maisījums tagad satur 95,87 molprocentus ZnO. Šā maisījuma disociācija izbeidzas, apm. pie 580°, un temperatūru pazeminot, pie 535° novērojama asociācija, kas izskaidrojama ar ZnO lielo reaģējošo masu.

Rodas jautājums, kā izskaidrojama šāda disociācijas temperatūras pakāpeniska paaugstināšanās, ja nerodas starpprodukti? Līdzīgi tam, kā šķīdriai vielai disociācijas temperatūra paaugstinās, ja kāds no disociācijas produktiem tajā šķīst, varam pieņemt, ka arī cietās vielās, kuņu disociācijas temperatūra, vielai sadaloties, pakāpeniski pieaug, rodas cieti šķīdumi: šajā gadījumā ZnO šķīdums cinka karbonātā. Šādas domas izsaka arī Hüttig's un Lewinter's¹⁷⁾ savā darbā „Beitrag zur Kenntnis heterogener Gleichgewichts“. Bez tam pēdējā laikā ar Röntgena spektru palīdzību atrasts, ka termiskā disociācijā gāze atstāj cieto fāzi, kristalla režģi neizmainot. Kā šis apstāklis, tā arī fakts, ka niecīga ZnO daudzuma (1,45 molproc.) klātbūtne paaugstina cinkšpata disoc. temperatūru, liek domāt, ka šie patiesi rodas cieti šķīdumi jeb t. s. maisītie kristalli („Mischkristalle“). Turpmākie mēģinājumi šajā virzienā šos uzskatus, cerams, vēl vairāk apstiprinās.

¹⁷⁾ Z. f. angew. Chem. 37, 1034 (1928).

Kopsavilkums.

Šam darbam izgatavots speciāls vertikāls disociācijas aparāts ar kompensāciju šķidru vielu pētīšanai. Tanī izdarīti pirmie plašākie šķidru vielu disociācijas pētījumi ar šādiem preparātiem: LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 un CsNO_3 , bez tam vēl Ti_2CO disoc. izpētīta horizontālā aparātā. Minētie savienojumi, karsējot tos pirms disociācijas temperatūras sasniegšanas, kūst un kapillāro īpašību dēļ ceļas gar trauka sienām augšup, izplūstot aparātā. Šī parādība lielā mērā traucē pētīšanas darbus, un lai to novērstu, resp., ierobežotu, jālieto vertikāls aparāts.

Pierādīts, ka augstāk minētiem savienojumiem disociācijas isochore spiedienu intervālā 200—900 m/m tuvojas taisnai līnijai.

Izkausētā Ti_2CO_3 izšķīdinot dažus savienojumus (Ti_2O , Li_2CO_3 , Na_2CO_3), kuņiem ar pirmo kāds kopīgs jons (apmaiņas reakcijas novēršanai) konstatēta šķīduma disociācijas temperatūras molekularā paaugstināšanās. Bez tam arī teoretiski pierādīta tvaika spiediena relatīvās depresijas formulas $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}$ lietojamība šajā gadījumā. Tajā konstatēts pārāk liels disociācijas temperatūras paaugstinājums nitrātiem, pēdējos izšķīdinot attiecīgus nītritus.

Pētot šķidrus binārus maisījumus ar neaprobežotu savstarpīgo šķīstamību, kā: $\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$, $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3$, $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{LiNO}_3 + \text{CsNO}_3$, pierādījies, ka visiem tiem, atkarībā no molprocentīgā sastāva, ir disociācijas temperatūras minimums. Cinkšpata disociācijā novērota disoc. temperatūras pakāpeniska paaugstināšanās, kas norāda uz cietu šķīdumu, resp., maisītu kristallu rašanos.

Šis darbs ir veikts L. Univ. fizikālās ķīmijas laboratorijā, kuņas pārzinim prof. Dr. M. Centnerszwer'am šeit izsaku savu dziļāko pateicību kā par plašajiem līdzekļiem no laboratorijas budžeta, tā arī par morālisko atbalstu un vērtīgiem aizrādījumiem.

Rīgā, Latv. Univ. fizikālās ķīmijas laboratorijā.

Nodots iespiešanā 15. jūnijā 1929. g.

Studien über thermische Dissoziation

Zusammenfassung.

Es ist ein Kompensationsapparat zur Untersuchung flüssiger Objekte konstruiert worden. Es wurden zum ersten Mal die Dissoziationserscheinungen flüssiger Verbindungen an sechs Präparaten untersucht: Ti_2CO_3 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 und CsNO_3 ; dabei wurde festgestellt, dass die Isochoren flüssiger Verbindungen im Druckintervall 200—900 m/m sich der geraden Linie nähern. Indem in geschmolzenem Ti_2CO_3 einige Verbindungen (Ti_2O , Li_2CO_3 und Na_2CO_3) mit einem dem Ti_2CO_3 gemeinsamen Jon (zwecks Vermeidung von Austauschreaktionen) gelöst wurden, ist eine molekulare Erhöhung der Dissoziationstemperatur festgestellt worden. Ausserdem ist die Anwendbarkeit der Formel der relativen Erniedrigung der Dampftension $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}$ für diesen Fall theoretisch bewiesen worden.

Es wurde eine äusserst starke Erhöhung der Dissoziationstemperatur bei den Nitraten festgestellt, wenn in ihnen entsprechenden Nitrite aufgelöst sind.

Die Untersuchung flüssiger binärer Gemische mit unbeschränkter gegenseitiger Löslichkeit, wie: $\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$, $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3$, $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{LiNO}_3 + \text{CsNO}_3$ zeigt, dass sie alle in Abhängigkeit von der molprozentigen Zusammensetzung ein Minimum der Dissoziationstemperatur besitzen.

Bei der Dissoziation des Zinkspats steigt die Temperatur des Dissoziationsbeginns mit fortschreitender Dissoziation, was auf Bildung fester Lösungen schliessen lässt.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der
Lettländischen Universität.

LU bibliotēka



220040861

134420

40,-

4412
K

2
1984