

TALLINNA TEHNIKUM.

Käsikirja õigusega.

Prof. F. Dreyer.

ELEKTROKEEMIA.

TALLINNAS 1930.

TALLINNA TEHNIKUM.

Käsikirja õigusega.

Prof. **F. Dreyer.**

ELEKTROKEEMIA.

TALLINNAS 1930.

Eelsõna.

Käesolev kursus on konspekt loengutest tehnilise elektri-
keemias, mida mina ettekannan Tallinna Tehnikumis elektroteh-
nika haru üliõpilastele. Erilist rõhku on aine käsitamisel pan-
tud nende reaktsioonide peale, mis tehnikas laiemalt ära kasuta-
takse ja ka meie oludes võiksid tarvitust leida.

Härra inseneer L. Luigale avaldan ka siinkohal tänu lahke
kaasabi eest selle kursuse kirjastamisel.

25.X.29.

F.Dreyer.

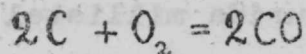
I. FARADAY SEADUS JA IOONIDE ÕPETUS.

§ 1. Elektrilise ja keemilise energia vahetamine.

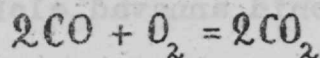
Elektrokeemia ülesanne on selgitada elektrilise ja keemilise energia vahetamist: uurida millistel tingimistel muutub elektriline energia keemiliseks ja ümberpöörduvalt. Elektrivool sünnitab parajates tingimustes keemilisi reaktsioone; teatud keemilised reaktsioonid annavad elektrilist või õigemini galvaanilist voolu. Vahelduvalt viiakse mõlemad energia muudatused läbi akkumulaatorites: laadimisel kutsub vool välja keemilised reaktsioonid, mis muudavad plaatide koosseisu, tühjenemisel sünnib vastupidine keemiline reaktsioon ning galvaaniline vool. Akkumulaator võib kuni 95 % laadimisel ärakulutatud voolu hulgast tühjendamisel tagasi anda, seega on läinud kahekordsel muutumisel kaduma ainult 5 % energiat, kuna teised energia liikide muudatused on seotud palju suuremate kaotustega.

Praegusel ajal kasutab tööstus jõuallikana peamiselt küttesaadetes peituvat keemilist energiat, muutes seda põlemise teel soojuslikuks ja siis mehaaniliseks. Meie teame, et harilik aurumasin suudab temale soojuse näol antavat energiat muuta kasulikuks mehaanilikuks tööks ainult umbes 9 %; auruturbiini kasukraad ulatab kuni 17 %; juba rohkem kasulikku energiat saame plahvatusjõu masinates, kus kasukraad tõuseb kuni 40 %.

Palju kõrgemate kasukraadiga on tegemist üleminekutel keemia energiast elektri energiasse ja ümberpöörduvalt. Kui lähöks korda põlemist läbiviia elektrokeemilise reaktsioonina, siis oleks igatsetud kokkuhoid kütteainetes täielikult saavutatud. Põlemiselement annab juba praegu võimaluse reaktsiooni



energiat elektri näol peaaegu täielikult kätte saada; teine osa söe põlemisreaktsioonist



on seni veel elektrokeemiliselt teostamata, kuid on olemas väljavaateid tema lahendamiseks.

Elektri energia muutumist keemiliseke energiaks kasutatakse tehnikas laialdaselt, temale on isegi rajatud omaette tööstusharu - elektrokeemiline tööstus. Elektri energia saamine põlemiselementides otse kütteainetest keemilisest vahetumalt on praegu veel katsete ajajärgus (üldse ei ole voolu sünnitamisel galvaaniliste elementide abil tööstuslist tähtsust), kuid nende uurimine samuti ka kõikide nähtuste, mis seotud elektri energia mõjuga ainete peale, on tarvilik tehnilises elektrokeemias ettetulevate reaktsioonide selgitamiseks.

Elektrilise energia mõju ainete peale võib olla kolmesugune:

- a) ükskõikne,
- b) lõhkuv,
- c) ühendav.

Kõik kolm juhust tulevad ette.

Ükskõikselt mõjub ehk ei mõju ülepea keemiliselt koosseisu peale niihästi galvaaniline kui ka vaheldav vool kindlate ainete peale, paljude vedelikkude peale ja gaaside peale. Need nähtused mis ilmuvad voolu läbilaskmisel - soojus, valgus - kaovad voolu katkemisel ja ei jäta aine koosseisu mingisugust muudatust.

Lõhkuvalt mõjub alaline vool elektrolüütide peale; elektrolüütide sekka kuuluvad keemilised ühendused kas lahustatult või sulatatult, igatahes vedelas olekus.

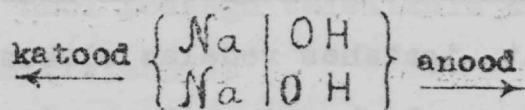
Ühendavat mõju avaldab vaikne laeng (Stille Entladung, *тихий разряд*) gaasilises keskkonnas. Tema abil võib sünteeseriida CO , H_2 , N_2 , O_2 j.t. keerulisi orgaanilisi ühendusi, võib algainetest sünnitada ammoniaaki j.n.e. Seda omadust on ka juba tehniliselt ära kasutatud, nii valmistatakse vaikselt laengu abil tööstuslistes mõõtudes osooni. Siin tuleb nimetada ka reaktsioone, mis toimuvad helkkiirgamise mõjul (näit. "Voltol'i" nimetuse all tuntud määrdeõlide valmistus kergematest õlidest) ja võib olla teatud määral ka NO tekkimist elektrilises voolu kaares.

§ 2. Elektrolüüsi nähtused vesilahudes ja Faraday seadus.

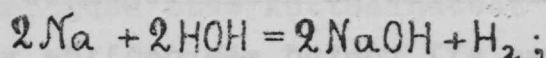
Elektrolüüs on tuletatud kahest kreeka keele sõnast ja tähendab tõlkes elektriline osandumine (Spaltung, *расщепление*). Elektrolüüsi nähtus ilmub küll ka mõnede teiste lahustajate lahude juures, kuid et senini vesilahud kõige rohkem uuritud ja et tööstuses kasutatakse peaaugalikult vesilahusid, siis

peatume lähemalt elektrolüüsi nähtuste juures vesilahudes.

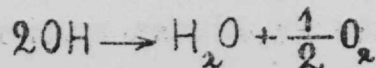
Aastal 1808 tegi H. Davy järgmise elektrolüütilise katse: ta võttis NaOH pulgakese ja juhtis temast galvaanilist voolu läbi, kogu süsteemi aetas ta parafiin õlisse. Galvaanilise voolu mõjul lagunes NaOH nii et metalliline Na eraldus katoodil (elemendi negatiivsel poolusel) ja vesi ning O₂ anoodil (elemendi positiivsel poolusel).



Na metallina eraldada saab aga ainult siis, kui katse juhitakse nii, et eraldatud metall veega ega õhuga kokku ei puutu. Vesilahus läheb protsess teisiti. Esialgu osandub ka siin NaOH kaheks osak- iooniks Na'-ks ja OH-ks, kusjuures Na' läheb katoodile ja OH anoodile. Kuid vee juuresolekul ei või püsida metalliline Na ja ta astub veega ühendusesse:



samuti pole tunda ühendust OH vaid see laguneb kohe:



Nii et lõpusaadustena esinevad 2H₂ ja O₂ ning algprodukt NaOH.

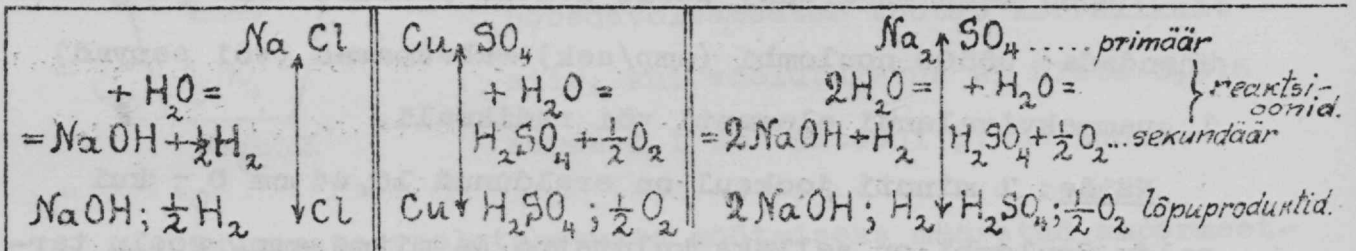
Üldse tuleb elektrolüüsi juures vahet teha primäär ja sekundäär reaktsioonide vahel.

Primäär reaktsioon on siin elektrolüütiline reaktsioon - metalli eraldumine katoodil ja metalloidi või tema aset täitva happe või aluse radikaali eraldumine anoodil.

Sekundäär reaktsioon on siin keemiline reaktsioon - metalli ja radikaali võimalik reaktsioon veega (või üldiselt lahustajaga).

Alljärgnevas tabelis I on näidatud NaCl (keedusoola), CuSO₄ (silmakivi) ja Na₂SO₄ (glaubersoola) vesiste lahude elektrolüüsi käik.

T a b e l I.



Elektrolüüsi põhimõttele on rajatud ka n.n. poolide otsimise paber. See on filtri paber, kastetud mõne soola lahuse (näit. Na₂SO₄) ja värvitud mõne indikaatoriga (phenoolphtalein, lakmus).

Katselisel teel tegi M. Faraday kindlaks, et 1) ühtlase voolutugevuse juures on elektrolüüsi juures väljasadenav aine hulk proportsionaalne ajaga ja 2) mitmesuguste elektrolüütide tarvitamisel on väljasadestunud (või lahusesse läinud) metalli (või radikaali) hulk proportsionaalne nende ekvivalentidele.

Nii näiteks sadestab (või lahustab) ühe ampeeriline vool tunni jooksul ehk elektri hulk, mis võrdub 3600 coulombile

4,0248 gr. hõbedat,
1,186 gr. vaske,
0,03758 gr. vesinikku,
3,857 gr. seatina;

ümberarvestades, kui suur elektri hulk kulub ühe grammekvivalendi aine sadestamiseks - leiame kõigi käesolevate juhuste jaoks 96500 coulombi.

Need kaks M.Faraday poolt leitud seadust võib järgmiselt ühendada: 96500 coulombi (amp/sek) vabastavad (või seovad) 1 grammekvivalendi elementi või radikaali.

Näide: 1 minuti jooksul on eraldunud $10,44 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$; kui palju Coulombi on selleks kulutatud ja mitme amp. voolu tarvitatud?

Lahendus: 1 grammolekul O_2 on 22,41 ltr. ehk 22400 cm^3 ; 1 grammekvivalent = $\frac{22400}{2} \text{ cm}^3$.

96500 Coulombi vabastavad 11200 cm^3

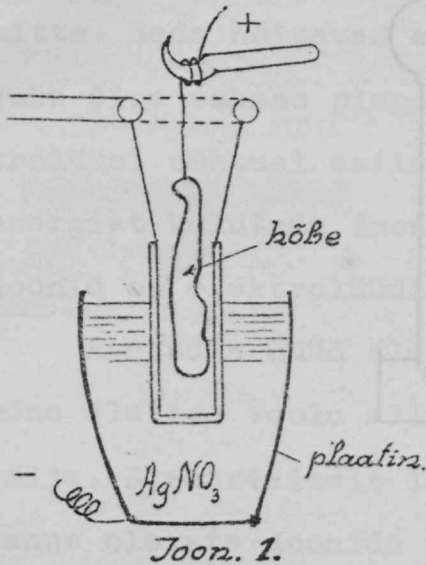
x ----- 10,44

x = 90,4 Coulombi; voolutugevus võrdus $\sim 1,5$ amp.

Faraday seadust kasutab tehnika alalise voolu ampermeetrite normimisel määrates katseliselt voltameetrites, kui palju on eraldatud elektrolüüsi produkti teatud aja jooksul.

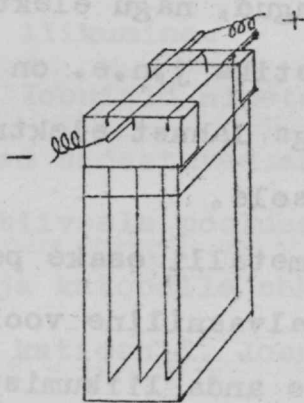
Tundelikumate riistade, milliampermeetrite normimisel tarvitatakse hõbedavoltmeetreid.

Joonisel 1 on kujutatud T.H. Richards'i voltameeter.



Hõbeda voltameeter on täpne väikeste vooluhulkade juures, suurema voolu läbilaskmisel ei jõua kõik hõbe korralikult plaatin tiigli seintele sedeneda ja nõu loputamisel võib osa hõbedat kergesti kaotsi minna, seega andes ebatäpseid resultate. Katseliselt on leitud, et hõbedavoltameeter töötab korralikult siis, kui voolutugevus ei ületa 0,015 ampeeri 1 cm² katoodi pinna kohta.

Suuremate voolutugevuste mõõtmiseks määratud ampermeet-

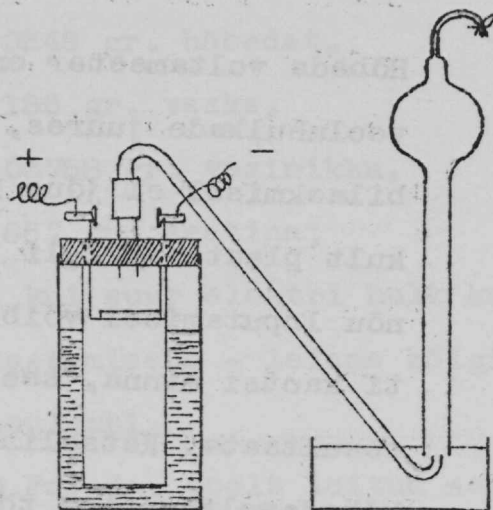


rite normimist toimetatakse vase voltmeteriga (Joon.2), mis täidetud järgmise lahuga: 15 gr. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 5 gr. H_2SO_4 ; 5 gr. piiritust ja 100 gr. vett. Voolu tugevus ei tohi ulatada üle 3 amp.ühe ruutdetsimeetri katoodi pinna kohta.

Vase voltmeteriga töötamine on lihtne ja küllalt täpne, kuid ta on siiski

võrdlemisi aegaviitev, kiiremini saab normimist läbiviia paukgaasi voltameetrites (Joon.3).

Paukgaasi voltameetreid ei tohi täita lahudega, mis muutuvad elektrolüütiliselt tekitatud O_2 või H_2 mõjul (näit. H_2SO_4 võib anda $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sellepärast soovitatakse paukgaasi voltameetri täitmiseks 20 % NaOH vesist lahu.



Joon. 3.

§ 3. Ioonide liikumine ning selle kiirus.

Mitmesugused elektrolüütilised toimingud, nagu elektriline metallide raffineerimine, galvanoplastika j.n.e. on nähtused, mis seotud metalli ülekandumisega lahust elektroodile või ühelt elektroodilt läbi lahu teisele.

Neist nähtustest võib järeldada, et metalli osake peab olema elektrolüüdis sarnases olekus, et galvaaniline vool saab mõjuda tema peale ehk õigemalt temale anda liikumist teatud suunas.

Praegune teadus annab sellele nähtusele järgmise seletuse: iga elektrolüüt laguneb ehk osandub vees ioonideks s.o. aatomiteks või aatomite gruppideks, milledest üks osa kannab positiivset ja teine negatiivset elektrilaengut ja nimelt nii, et soolade alused ja happe vesinik on laetud positiivselt, happe aga negatiivselt.

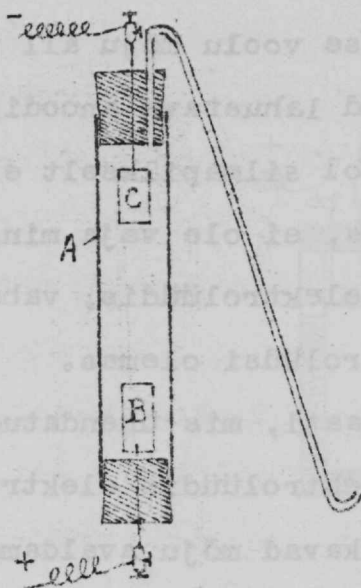
Sarnane osandumine on igas elektrolüüdis aset leidnud,

vaatamata sellele, kas ta on galvaanilise voolu mõju all või mitte. Seda näitavad elektrolüüsi katsed lahustava anoodiga: juba õige vähese pingega toob elektrivool silmapilkselt elektrolüüsi nähtusi esile - teiste sõnadega, ei ole vaja mingit energiat kulutada ionide tekitamiseks elektrolüüdis, vabad ionid on elektrolüüdis juba enne elektrolüüsi olemas.

Asetades nüüd elektrolüüti kaks plaati, mis ühendatud mõne alalise voolu allikaga tekitame elektrolüüdis elektrivälja. Elektriliselt laetud plaadid hakkavad mõju avaldama lahus olevate ionide peale ja nimelt nii, et negatiivselt laetud plaat tõmbab külge positiivse laenguga ioone ja positiivselt laetud plaat - negatiivseid. Sellest tekibki ionide liikumine.

Ioonid nimetatakse selle järele, kummale elektroodile nad sadestuvad: anioonideks ja katioonideks. Anoodile s.o. positiivsele poolusele sadenevad negatiivse laenguga anioonid ja katoodile ehk negatiivsele poolusele positiivse laenguga katioonid. Ioonid tähendatakse ära sümbolide abil, mis koosnevad elemendi (või radikaali) keemilisest sümbolist ja plüsmärkidest või punktidest (miinusmärkidest või kriipsudest), millega tähendatakse ära laengute märk ja arv, mida kannabioon. Nii on Li^+ , K^+ , Ca^{++} ; Al^{+++} katioonid, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} - anioonid.

Tegelikult võib ionide liikumist eriti hästi jälgida järgmise katse juures: püstakult asetatud toru A (joon.4) on täidetud vasevitriooli lahuga ja varustatud kahe vasest



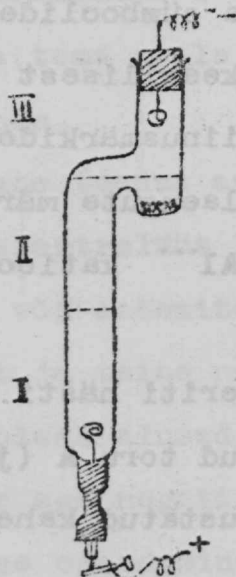
Joon. 4.

elektroodiga - anoodiga B ja katoodiga C. Lülitades teda alalise voolu ringi, paneme lühikese aja järele tähele, et mitmete elektrolüüdi osade värv on muutunud: katoodi ruumis on vedelik peaaegu värvita, keskmises osas muutuse, ja anoodi ruumis palju tumedamaks läinud.

Seda nähtust ei või seletada ilma oletusega, et ioonid liiguvad. Ioonide liikumise kiirus on õige väike, näit. on ta Cu-ioonidel väiksem kui kiirus, millega nad katoodile sadenevad, oma laengu äraandes.

Suhtelise ionide liikumise kiiruse määramiseks on konstrueeritud suur hulk aparate, kuid tegelikult töötavad nad kõik ühel printsiibil.

Määramise põhimõte selgub järgmise näite juures kus tar-



Joon. 5.

vitatud W. K i s t j a k o v s k i aparati (Joon. 5) vase anoodiga.

Aparaat on jagatud kolme ossa a 100cbm CuSO_4 lahuga, kusjuures enne katse algust iga 100 cb. lahu sisaldagu katse juures 0,5421 gr. Cu. Voolu hulga mõõtmiseks on aparaadile järjestikku lülitatud voltameeter.

Peale seda, kui mõõdetud hulk voolu aparaadist läbilastud, analüseeritakse

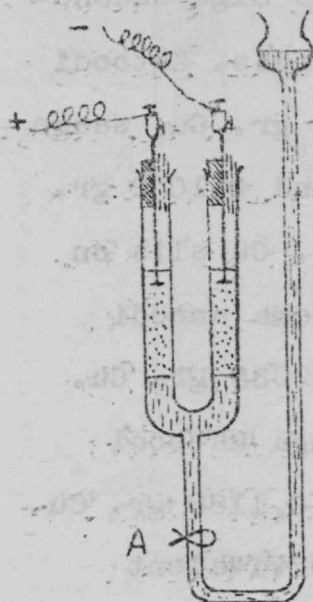
eraldi lahud I-I, II-II. III-III. Voltameetrile olgu sadene-
nud 0,2238 gr. Cu, sama palju muidugi ka aparaadis. Katoodi
ruumis III-III leiti peale katset lahus 0,4371 gr. Cu, seega
oli seal vase ioonide kontsentratsioon vähenenud 0,1050 gr.
võrra. Et aga katoodil väljasadenedes 0,2238 gr. Cu siis on
selge, et 0,1188 gr. Cu pidi katoodi ruumi tulema anoodi
ruumist. Anoodi ruumis läks lahusesse muidugi 0,2238 gr. Cu.
Sellele osale Cu⁺⁺ kuuluvad SO₄^{''} pidid sama ajaga katoodi
ruumist üle tulema anoodi ruumi. Seega liikus 0,1188 gr. Cu
joone ühes sihis ja 0,1050 gr. Cu-ile vastav ekvivalent
hulk SO₄^{''} teises sihis. Siit näeme et Cu⁺⁺ liigub peaaegu
kaks korda tasemini, kui SO₄^{''}. Täpsemalt arvates on vase-
vitrioolis vase ioonide liikumise relatiivne kiirus 0,365.

Surve ja temperatuuri mõjul muutub see arv veidike.

Samuti nagu ioonide suhtelist kiirust võime ka nende
absoluutset kiirust määrata otsekohe katseliselt. Iooni lii-
kumise kiirust mõõdetakse sentimeetrites, 1 sekundi jooksul
1 voldilise pinge mõjul ära käidud teed, kusjuures elektroo-
dide kaugus üksteisest on 1 cm.

Need absoluutsed kiirused osutusid katsete juures õige
väikseteks; nad olid teatud iooni jaoks konstantsed suuru-
sed, ükskõik missugune soolalahus katseks tarvitati.

Jooni liikumise kiirust võib määrata mitmesuguste apa-
raatidega. Võtame näit. W. N e r n s t'i aparadi nagu kuju-
tatud joon.6 ja täidame toru D $\frac{1}{100}$ n KMnO₄ lahuga, siis kalla-



Joon. 6.

me U-torusse $\frac{1}{100}$ n KNO_3 lahu, nüüd avame kraani A ja laseme KMnO_4 lahul tõusta U-torus, kuid nii, et ta ei seguneks KNO_3 lahuga, vaid jääks alla erikihinna. Siis märgime ära mõlemaid kihte eraldava pinna kõrguse ja lülitame voolu sisse. Mõne tunni pärast näeme, et värviline pind, mis pärit aniooni MnO_4^- juuresolekust, on äraliikunud. Ümberarvates katse tulemused saame kätte kiiruse 1 sekundi, 1 voldilise pinge ja 1 sentimeetrilise elektroodide kauguse jaoks.

Mäitus. Katse juures mõjus galveaniline patarei, mille pinge 6 volti, 40 minuti kestel ja kutsus esile värvitud kihi edasiliikumist 7 m/m võrra; elektroodide kaugus üksteisest võrdus 11 cm. Väljaarvestada MnO_4^- absoluutne liikumise kiirus cm./sek.

Elektroodide kaugus oli käesolevas katstes 11 cm; järjeklikult vedeliku samba kohta, mis 1 cm pikk, mõjub pinge vahe 6/11 volti. Selle pinge vahe mõjul liikus MnO_4^- sekundis -

$$\frac{0,7}{40,60} \text{ cm; ühe voldi pinge vahe mõjul oleks ta sekundis}$$

$$\text{liikunud } \frac{0,7 \cdot 11}{40,60 \cdot 6} \text{ cm} = 0,00053 \text{ cm. võrra anoodi poole.}$$

Alljärgnevas tabeli II toome mõnede ioonide absoluutse liikumise kiirus 1 volt/1 cm. lõpmata lahjendatud lahudes

18° C. juures.

T a b e l II.

Katioon	Liikumise kiirus cm/sek.	Anioon	Liikumise kiirus cm/sek.
Li	0,000346	Cl	0,000679
K.	0,000669	NO	0,000839
Na	0,000450	ClO	0,000570
$\frac{1}{2}$ Cu	0,000476	$\frac{1}{2}$ SO ⁿ	0,000704
H.	0,003263	OH	0,001803

Absoluutne ioonide liikumise kiirus tõuseb tuntavalt temperatuuriga ja kontsentratsiooniga vähenemisega.

§ 4. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria ja elektrojuhtivus.

Oleme mitme katse juures näinud, et elektri läbitung lahudest on seotud ioonide olemasoluga. Eelpool on ka mainitud, et ioonideks osandumine ei sünni mitte elektri voolu mõjul, vaid sool osandub teatud määral juba lahustumisel.

Kaua aega vaieldi selle teooria vastu, kuid nüüd on ta juba igalpool leidnud tunnustamist. Ei ole küll korda läinud dissotsiatsiooni vahetumalt näidata, kuid selle teooria põhjal tehtud järeldused on osutunud alati õigeteks.

Tõestades elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriat on S. Arrhenius koguni kahel isesugusel teel läbiviidud kat-

sete juures - uurides paraleelselt lahude tardumis temperatuure ja elektrojuhtivust - saanud täiesti ühtelangevaid andmeid dissotsiatsiooni suuruse kohta.

Oli teada, et elektrolüüdid ei allu F.Raoult'i tardumis temperatuuri seadusele, vaid elektrolüüt annab isesuguse molekulaar tardumise temperatuuri alanemise.

1 gr. mol. igasugust mitteelektrolüüti (suhkurt, piiritust jne.) lahustatud 1 liitris vees alandab selle tardumistemperatuuri 1,86°C võrra. Söögi soola jaoks leidis S. Arrhenius, et 1 gr. mol. NaCl alandab vee tardumis temperatuuri 3,19°C võrra ja 1 gr.mol. KNO₃ veel rohkem, 3,50°C võrra.

Kui nüüd jagada

$$\frac{3,19}{1,86} = 1,72$$

siis leiame, et NaCl lahus peaks olema osakesi 1,72 korda rohkem, kui vastavas mitteelektrolüüdi lahus. Seda osakeste juurdetulekut seletatakse nii, et osa molekule on osandunud kaheks osaks - aniooniks ja katiooniks; siis oleks praegusel juhusel lahus 0,72 osa Na⁺, 0,72 osa Cl⁻ ja 0,28 osa dissotsieerimata NaCl molekule ehk kokku 1,72 osa. Dissotsiatsiooni suurus ehk kraad käesoleval juhusel oleks 0,72.

Mõttes 1 n. NaCl lahu elektrojuhtivust (vaata § 8) 18° juures leiame $k = 0,07435$; kui lahjendame nüüd seda lahu äärmiselt, näit. 10000 korda siis oleks oodata, et elektrojuhtivus ka väheneks 10000 korda, s.o. k võrduks 0,000007435. Katsetelisel teel on leitud suurem väärtus ja nimelt 0,0000108,

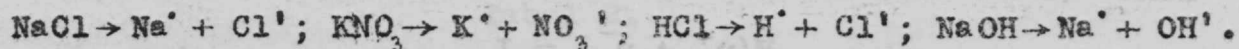
mis näitab, et lahustatud sool on seda enam osandunud, mida väiksem on tema kontsentratsioon. In. NaCl lahus oleks selle oletuse juures $\frac{74,35}{108} = 0,69$ gr. molekule rohkem, kui me lahustasime.

Nii siis leidsime in. NaCl dissotsiatsiooni jaoks kahel meetodil

hangumise temperatuuri alanemisel	0,72
elektrojuhtivuse mõõtmisel	0,69

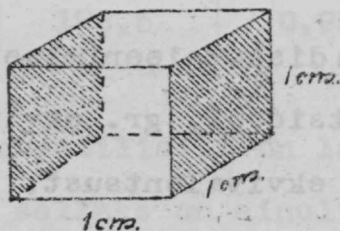
s.o. ligikauduneedsamad arvud.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria järele on elektrolüüdi lahuses soolad (või üldse lahustatud ained) osandunud ioonideks, näit:



Neis lahuses on olemas vabad ioonid, mis kannavad elektri laengut ja juhivad selle tõttu elektrit. Faraday seaduse jä- on 1 gr ekvivalendi ioonidega seotud 96500 coulombi elektrit.

Lahude elektrijuhtivus on seda suurem, mida rohkem nad sisaldavad vabu ioone ja mida suurem viimaste liikumiskiirus. Kri- juhtivuseks k nimetatakse juhtivust lahul, mis paigutatud kuu- biku taolisesse nõusse, mille iga serva pikkus on 1 cm ja mil- le kaks vastaspinda on elektroo- dideks. Elektrojuhtivuse mõõtük-



Joota. 7.

sus on oomi pöördsuurus. Valemis avaldub elektrojuhtivuse

väärtus järgmiselt:

$$k = \alpha \cdot \eta \cdot F \cdot (u^+ + u^-) \dots \dots \dots (1)$$

kus α on elektrilise dissotsiatsiooni kraad, η ekvivalentide arv 1 cm^3 , $F = 96500$, u^+ ja u^- positiivsete ja negatiivsete ioonide absoluut liikumise kiirused. See valem põhjeneb oomi seadusele;

Oomi seadus ütleb:

$$I = \frac{E}{W} \text{ kui } E = 1 \text{ volt/cm, siis}$$

$$I = \frac{1}{W} \text{ ja see võrdub definitsiooni järele } = k$$

Teisest küljest võime 1 gr. ekvivalendi lahus oleva soola kohta (lahu üldmaht võrdub 1 cm^3) kirjutada:

$$F(u^+ + u^-) = I$$

kus u^+ ja u^- on absoluut liikumise kiirus

Et $I = k$ siis saame

$$F(u^+ + u^-) = K;$$

see oleks aga siis maksev, kui sool oleks osandunud, sest ainult dissotsiatseerinud soola hulk võtab elektri ülekandmisest osa. Sellepärast kirjutame

$k = F(u^+ + u^-) \cdot \alpha \cdot \eta \cdot n$, kus α on dissotsieerimise koefitsient ja η tähendab kontsentratsiooni, gr. ekvivalentides ühes kantsentimeetris, ning n - ekvivalentsust.

Jagades nüüd mõlemad pooli η -ga saame

$$\frac{K}{\eta} = F(u^+ + u^-) \cdot \alpha$$

see ongi ülal toodud valem (1).

Kui nimetame $\frac{k}{\gamma} = \Lambda$, siis saame elektrojuhtivuse ühe ekvivalendi kohta või ekvivalent elektrojuhtivuse.

On leitud, et ekvivalent elektrojuhtivus elektrolüüdi lahjendamisega tõuseb kuni teatava piirväärtuseni see on siis kui kõik aine on dissotsieerunud, kui $\alpha = 1$.

Sel puhul võime kirjutada

$$\Lambda_{\infty} = F(u^+ + u^-) \cdot n \quad \text{ja edasi}$$

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \frac{F(u^+ + u^-) \cdot n \cdot \alpha}{F(u^+ + u^-) \cdot n} = \alpha$$

Alljärgnevas tabelis 2 on antud Λ ja α mitmesuguse kangusega KCl lahudel 18° juures

Tabel 2.

n	Λ	α	n	Λ	α
1,0	98,2	0,748	0,005	124,6	0,950
0,5	102,3	0,780	0,001	127,6	0,973
0,1	111,9	0,853	0,0005	128,3	0,978
0,03	118,3	0,902	0,0001	129,5	0,987
0,01	122,5	0,934	$\frac{1}{\infty}$	131,2	1,000

Teoreetiliselt on lahu elektrojuhtivuse määramine õige lihtne; selleks on ainult vaja täita kuubikukujuline anum, mille vastastikud seinad võrduvad 1 cm^2 ja mõõta oomilist takistust nende vahel; leitud takistuse pöördsuurus ongi lahu erijuhtivus. Kuid tegelikus laboratoorses praktikas sarnast mõõtmist on õige raske läbiviia; täpselt elektrodide

kaugust üksteisest mõõta ning neid omavahel paralleelselt ülesseada on tülikas ja nõuab erilisi abinõusi; sellepärast eelistatakse kaudne määramisviis.

F. Kohlrausch on rea lahude erijuhtivuse mainitud viisil kindlaks määranud; tema aparaadis oli paralleelsete elektrodide kaugus täpselt 1 cm ja $k = \frac{1}{W}$; teises vabalt valitud nõus on $k = \frac{1}{q} \cdot \frac{1}{W}$, kus l on elektrodide kaugus, ja q elektroodi pind. Jagatis $\frac{1}{q}$ nimetatakse nõu elektrolüütiliseks mahtuvuseks ja tähendatakse tähega C . Kui nüüd täita nõu lahuga ü mille erijuhtivus on teada (näit. 0,02n.KCl erijuhtivus 18° juures 0,002243), ja määrata elektrodide vahel oleva vedeliku samba takistus, siis võrrandis $k = \frac{C}{W}$ on k ja w tuntud ning C saame kätte väljaarvestamise teel. Valades nüüd samasse nõusse lahu, mille erijuhtivus k_1 soovitakse määrata, mõõdame tema takistuse W_1 ja arvestame k_1 suhtes $k_1 = \frac{C}{W_1}$ välja.



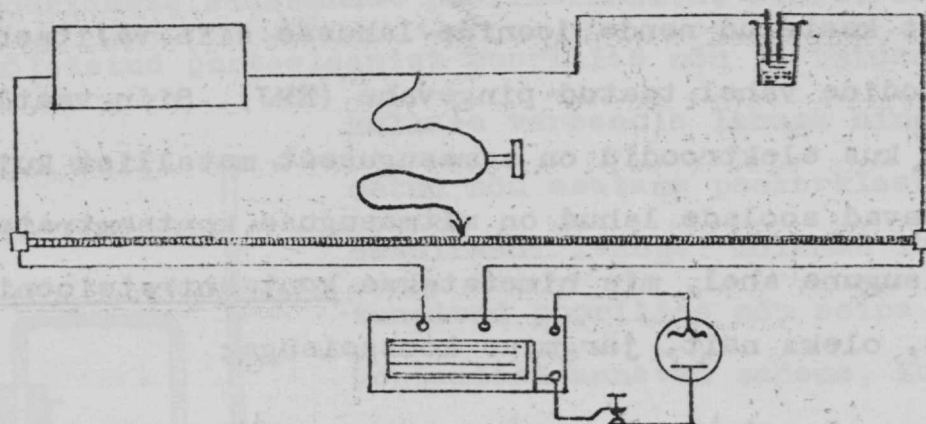
Joon.8.

Nõusi elektrojuhtivuse määramiseks on ettepanud mitmesuguseid, soodsamateks tehniliseks otstarbeks näivad nõud, milles plaatina elektrodid on joodetud klaastorudele ja kaitstud ümbritseva laiema klaastoruga (joon.8).

Takistust määratakse W h e a t s - t o n e silla (joon.9) abil, kuid elektrolüüsi ärahoidmiseks tarvitatakse va-

helduvat voolu, asetades galvanomeetri telefoniga. Et kuulamine telefoniga õige väsitav, siis on mitmed meetodid ette-

pandud selleks, et neutraaljuhes AB vaheldavat voolu osalt õgvendada, mis lubab galvanomeetri tarvitusele võtmist, näit.



Joon. 9.

lülitades galvanomeetri ette kohereri (detektori).

II. ELEKTROMOTOORNE JÕUD.

§ 5. Elektromotoorne jõud ja osmootiline surve.

Elektrolüüdi läbi juhitud galvaaniline vool, nagu oleme näinud, kutsus esile nähtusi

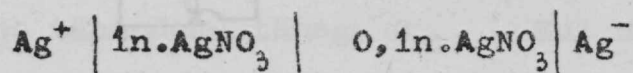
a) elektroodidel: katoodil metalli sadenemist lahust, anoodil metalli lahustumist;

b) elektrolüüdis: kontsentratsiooni muutmist, katoodi kui ka anoodi juures.

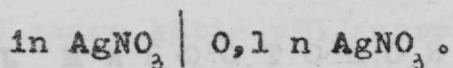
Seesamane energia hulk, mis nende nähtuste esile kutsu- miseks äratarvitati, peaks vabanema (ja ilmsikstulema); kui neid mainitud protsesse saaks läbivõia ümberpööratud suunas, näit. kui sadenenud metall katoodilt lahustatakse elektro- lüüdi poolt, esialgne ühesugune soolade kontsentratsioon

elektrolüüdis saavutatakse jne.

Kui kokkuseada sarnast elementi, mis koosneks 2 elektroodist kastetud nende ionide lahuses siis valitseb nende elektroodide vahel teatud pingevahe (EMJ). Siin vaatleme juhust, kus elektroodid on samasugusest metallist kuid neid ümbritsevad soolade lahud on mitmesuguse kontsentratsiooniga. Niisugune ahel, mis nimetatakse kontsentratsiooni elementiks, oleks näit. järgmise koosseisuga:



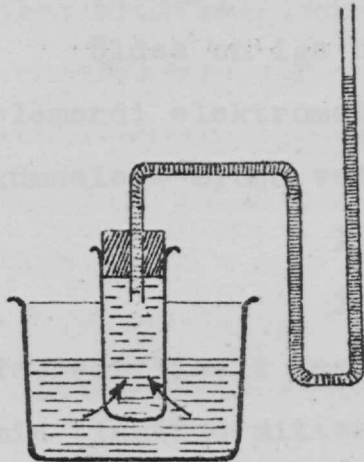
Selles ahelas vaatleme kohta, kus mitmesuguste kontsentratsioonidega lahud kokku puutuvad, nimelt



Selle kontsentratsioonide vahe võime ära kaotada mitmesugusel teel; võib näit. lahjemat lahu kontsentreerida väljaaurutades osa vett ja selleks ära kulutada teatud töö. Kuid selle töö kindlaks määramine on tülikas; rutem viib meid sihile **o s m o o t i l i s e s u r v e** (õigemalt osmootilise töö) määramine.

Kui meil oleks mõlema lahude vahel asetatud **p o o l - l ä b i l a s k e v** sein, s.o. sein, mis ainult lahustajad läbi laseb, kuid mitte lahustatud ained, siis oleks võimalus mõõta seda tungi, millega meil diffundeerimine sünnib, ehk õigemalt survet, mis diffusiooni sünnitab. Üheks sarnaseks poolläbilaskvaks aineks on kolloidaalne sade, mis tekitab vaesulfaadi juurdelisamisel kollase veresoola lahule, et aga

sel ainel pole kuigi suurt mehaanilist vastupidavust, siis tehakse harilikult vaheseinad poorilisest portselaanist ja ainult pooridesse sadestatakse poolläbilaskvat ainet. Selleks võtame põletatud portselaanist poorilise nõu ja täidame tema



Joort. 10.

kollase veresoola lahuga ning täidetud nõu asetame peekerklaasi vasesulfaadi lahuga; mõlemad lahud tungivad poorilise nõu seinale ja kohtamisel annavad sademe. Kui nüüd niisuguse nõu täidame suhkru- lahuga 1 gr. molekuli 1 liitris - ning kastame puhtasse vette, siis hakkab vesi läbi poolläbilaskva seina tungima ja tungib niikaua

poröösniusse, kui seal surve pole tõusnud 22,4 atmosfääri- ni. Sarnased katsed on tehtud P f e f f e r i, M o r s e, F r a z e r i ja teiste poolt ja on leitud üldine seadus:

$$p, v = 22,4 \text{ atm,}$$

kui 1 liitris vett on lahustatud 1 gr mol. ainet.

Kuid nagu P f e f f e r leidis, on see kasvatis maks- sev ainult sel puhul, kui lahude temperatuur on arvatud 0° C peale. Jga kraadiga tõuseb surve 1/273 võrra.

Nii siis on katseliselt leitud, et ained lahustatud olekus mitte ainult oluliselt, vaid ka määraliselt sarnane- vad gaasidele; see sarnadus leiab osalt põhjendust asjaolus, et gaasidel kui ka lahustatud ainetel on omadus võtta enda

alla kogu mahtu, mis võimalik. Sellepärast võime ka tarvita-
da lahude juures valemeid ja võrrandeid, mis väljatoodud
gaaside jaoks. Gaaside juures on töö suurus gaasi paisumi-
sel:

$$A = \int p dv;$$

ehk asemele pannes

$$pv = RT$$

$$p = \frac{RT}{v}$$

$$A = \int RT \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_1}{v_2}$$

või surve peale ülemines

$$A = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Rakendades seda valemit meie kontsentratsiooni elemen-
dile tuleb meil eeskätt väljendada ettetulevaid suurusi
elektrilistes mõõtudes. R nagu teada on gaasi konstant ja
võrdub 1,985 kalooriale ehk $\frac{1,985}{0,239}$ Joule = 8,31 Joule. Kui
 $T = 291^\circ$ ($t = 18^\circ\text{C}$) ja loomulikud logaritmid asetada kümnik-
logaritmidega, siis oleks meil

$$A = \frac{8,31 \cdot 291}{0,4343} \log \frac{p_2}{p_1} = 5560 \log \frac{p_2}{p_1} \quad \text{Joule/gr.mol.}$$

Teiselt poolt võrdub elektriline töö (Joule) = volt x am-
per /sek. Äratähendades voltide arvu - meie ahela näpitspinget
tähega π ja meelde tuletas et 1 gr ekvivalent ioone kannab
laengu 96540 amper/sek. võime kirjutada:

$$\pi \cdot 96540 = \frac{5560}{n} \log \frac{p_2}{p_1}$$

ehk

$$\pi = \frac{0,058}{n} \log \frac{p_2}{p_1}$$

kus n on valentsus.

ehk üldiselt
$$\mathcal{J} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{Nernsti valem}).$$

Et osmootiline surve on proportsionaalne ionide hulga-
le, siis on $\frac{p_2}{p_1}$ ligikaudu = 10 (õigemalt 9, sest dissotsiatsioo-
ni arv on p_2 väiksem kui p_1).

Üldse on iga üheväärilise metalli kontsentratsioon-
elemendi elektromotoorne jõud lahude vahekorra juures üks
kümnele - 0,058 volti. On lahude kontsentratsioonide vahe

$$1 : 100, \text{ siis EMJ} = 0,058 \times 2,$$

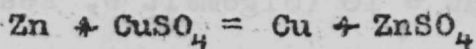
$$1 : 1000, \text{ siis EMJ} = 0,058 \times 3 \text{ jne.}$$

Teoreetiliselt peaks ka arvesse võtma väikest pingevahet,
mis tingitud mitteühtlase aniooni ja katiooni kiirusest;
kuid see on tülikas ja muudab resultaati ainult paari prot-
sendi võrra.

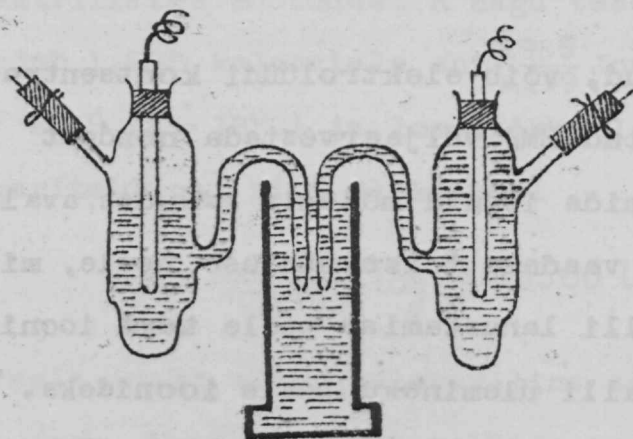
§ 6. Lahuvuse surve ja üksiku elektroodi potentsiaal.

Nagu ülalpool näidatud, võib elektrolüüdi kontsentrat-
siooni vahest esile kutsutud EMJ väljaarvestada nendest
osmootilisest survetest, mida ionid mõlemis lahudes avalda-
vad. Analoogiliselt võime vaadata teise nähtuse peale, mis
EMJ sünnitab, nimelt metalli lahustamise peale tema ionide
lahudes, või õigemini metalli ülemineku peale ionideks.
Kui meie jõuaksime teatud välissurve abil metalli, näit. Zn,
lahustamist H_2SO_4 lahuses seisma panna, siis oleks Zn lahusta-
mise tung, n.n. l a h u s t u v u s e s u r v e kindlaks
määratud. Sarnased katsed on tehtud N e r n s t'i ja T a m-
m a n n'i poolt, kes muuseas leidsid, et Zn juuresolekul

18 atm. survet jätkub selleks, et 0,13 n H_2SO_4 lahus vesiniku eraldamist lõpetada. Kuid galvaanilises elemendis reaktsioon



ei ole seltsitud vesiniku eraldamisega ja kui suurt välisurvet tuleks tarvitada, et metallilist tsinki takistada ioonideks üleminemast kui tema kokkupuutub Zn ioonide lahusega, pole teada. Nernst'i teooria järele on igal metallilüks teatud lahustuvuse surve P , kui ta on kastetud normaalse ioonide lahusesse. On ioonisi vähem, siis tõuseb surve, on neid rohkem, siis langeb tema. Olgu meil mainitud reaktsioonil põhjenev n.n. Daniel'i element kokkuseatud kahest pool elemendist, nagu joon.11 näidatud. Esimeses nõus on tsink varras kastetud



Joon.11.

1 n $ZnSO_4$ lahusesse, teises vask varras 1 n $CuSO_4$ lahusesse. Keskmisesse nõusse on valatud mõni hästi elektrit juhtiv lahus, näit. 10% K_2SO_4 . Iga elektroodi maksimaalne töö on;

$$A = RT \int_p^P \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{P}{p},$$

kus p on lahu osmootiline surve ja P metalli lahustuvuse surve. Nii siis on (vaata lhk.23) üksiku elektroodi poten-

tsiaal (pinge) voltides:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

ja ahela pinge

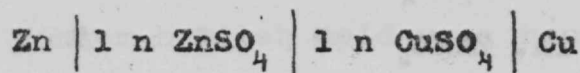
$$\pi_1 - \pi_2$$

Võivad ette tulla kolm juhust:

- 1) $P < p$, metall lahustub, lahustuvuse surve on > 1
- 2) $P > p$, metall sadeneb, lahustuvuse surve on < 1
- 3) $P = p$, metalli lahustuvuse surve võrdub lahu

osmootilise survele. Esimesel juhusel on π positiivne, teisel juhusel - negatiivne, kolmandal ta võrdub nullile.

Vaatleme oma Danieli elementi



Selle elemendi EMJ osutus 1,09 volti. Arvestades saame:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{zn}}}{p} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{cu}}}{p} = \frac{0,0576}{2} \log \frac{P_{\text{zn}}}{P_{\text{cu}}}$$

Siin on meil 2 tundmatut, P_{zn} ja P_{cu} . Kuid kui meie k o k k u l e p i m e , et lahustuvuse surve võrdub osmootilisele survele vesiniku elektroodil, mis kastetud 2 n H_2SO_4 lahusesse (n.n. normaal vesiniku elektrod), siis on selle elektroodi $\pi = 0$ ja meie võime kokkuseada elemendi, kus üheks elektrodiks on H_2 ja teiseks näit. Zn. Siis saame

$$E = \pi_1 - \pi_2 = 0,0288 \lg P_{\text{zn}} - 0,0576 \lg P_{\text{H}_2}$$

Katseliselt on leitud, et niisuguse elemendi elektromotoor-

ne jõud on 0,76 volti. Kui $\bar{J}_{H_2} = 0$, siis peab

$$\bar{J} = 0,0288 \lg P_{2n} = 0,76$$

ja edasi leiame, et

$$\lg P_{2n} = 26$$

s.o. tsingi lahustuvuse surve on 10^{26} atmosfääri. Tegelikult on ka asi nii, et mingisuguse survega ei saa meie takistada tsinki lahusesse minemast.

Nüüd saame leida ka kõikide teiste metallide jaoks üksikud potentsiaalid.

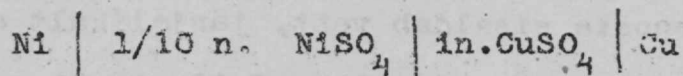
Tabel 3.

Magneesium	1n. MgSO ₄	lahus annab	pinge	+ 1,50
Tsink	1n. ZnSO ₄	"	"	+ 0,76
Raud	1n. FeSO ₄	"	"	+ 0,66
Nikkel	1n. NiSO ₄	"	"	+ 0,60
Seatina	1n. PbNO ₃	"	"	+ 0,15
Vesinik	2n. H ₂ SO ₄	"	"	0,000
Vask	1n. CuSO ₄	"	"	- 0,308
Hõbe	1n. AgNO ₃	"	"	- 0,771

Seda tabelit võime kasutada igasuguste kombineeritud elementide pingete väljaarvestamiseks.

Näitus: Kui suur on elemendi EMJ, mis koosneb elektroodidest Cu ja Ni ja elektrolüütidest 1/10nNiSO₄ ja 1n CuSO₄ ?

Lahendus: Element on järgmine:



Tabelist leiame, et pinge Cu ja Ni vahel oleks ühe kontsentratsiooniliste lahude puhul

$$\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2 = 0,60 - (-0,307) = 0,907 \text{ volti.}$$

Et Ni juures lahu on 10 korda nõrgem, siis on pinge 0,03 voldi võrra suurem, seega $0,907 + 0,03 = 0,937$ volti.

§ 7. Raua roostetamine.

Eelpool mainitud tabel seletab meile ka mitmesuguseid muid nähtusi, kus tegemist metallide lahustumisega või ülepea metallilise seisukorra kaotamisega nagu seda on roostetamine. Kõige rohkem huvitab meid raua roostetamine.

Praegu elab inimsugu raua ajajärgul, rauda töötatakse ümber aastas kuni 100 miljoni tonni. Raud on tehnikas tähtsamaks ehitusmaterjaliks, loomulikult peab siis ka huvitama praegust toadust ja tehnikat raua tugevuse ja vastupidavuse suurem vaenlane - rooste.

Mitmekordsed analüüsid on näidanud, et raua rooste koosseis on järgmine:

Fe	52,3 %
O ₂	22,0 %
H ₂ O	25,7 %

Keemiliselt võib raua roostet äratähendada $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Näeme, et raua rooste sisaldab vett, järjekult on rooste tekkimisel tarvilik vee juuresolek. Kuid ainult vee juuresolek üksinda ei soodusta veel rooste tekkimist, seda näitavad mitmed juhused, kus raudkeha olles alati vee all, jääb väga kauaks ajaks roostevabaks.

Teiseks rooste tekkimise põhjuseks võib olla hapnik. Kuid puhas hapnik ilma niiskuse juuresolekuta roostet ei tekita. Seda näeme näit. hapniku pommides, kus hapnikku leidub külluses, kuid pommid siiski läbi ei roosteta.

Arvurikkad katsed on näidanud, et roostetamine tekib vee ja hapniku koostööl, kusjuures vesi peab tingimata olema vedelas olekus; roostetamise protsessi kiirendavad mitmesugused hapete anhidriidid, näit: CO_2 , Cl , SO_2 jne.

Peale selle, kui läks korda kindlaks määrata rooste tekkimise põhjused, võis asuda ka nende vastu võitlemisele või vähemalt püüda ära hoida rooste tekkimist.

Vett, s.o. niiskust võib takistada metalli pinnale pääsemast näiteks värvimisega õlivärvidega; õhu vastu see kaitset ei paku, kuid roostetamist ei ole nii kaua, kui värvikate on terve ja kriimustamata.

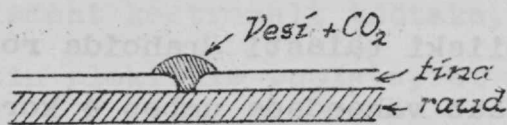
Raua pinda võib aga ka katta mõne metalliga, näit. tinaga või tsingiga.

Tinutatud raudplekk on rooste vastu kaitstud niikaua, kui kaitse kiht on täiesti terve ja kriimustamata. Väikseim kriimustus, mis ulatab läbi inglistina kihist toob juba õige suure roostetamise hädachu ja on tähelepanud, et roostetamine niisuguses kriimustatud kohas on palju kiirem, kui

puhta raua juures.

Hoopis teistviisi peab end üleval tsink raua kaitsjana. Siin ei tähenda kriimustused midagi, raud ei hakka enne roostetama, kui kõik tsink ei ole kadunud.

Neile mõlemile vastupidisele nähtusele võib seletust anda elektrokeemia.



Joon. 12

Meie võime kujutada kriimustuse juures väikest galvaanilist elementi, kus elektrootodideks raud ja tina või tsink, elektrolüüdiks vesi + CO₂ mis ikka

õhus on.

Tinaga kaetud raudpleki juures hakkab raud sel puhul lahusse minema ja Sn väljasadenema. Tsingitud pleki juures läheb lahusse tsink - väljasadeneb raud. Lahusse minek raua juures ongi juba roostetamine, raud sadeneb lahust välja rooste näol.

Sarnased kohalised elemendid annavad meile juba ühe võimaluse rooste vastu võitlemiseks, nimelt leiti et pole tarviski tsingiga katta plekki vaid on küllalt, kui raudplekk on ühendatud tsinkplekiga - kui mõlemate pindasid puudutab üks vedelik.

Niiviisi kaitstakse praegu aurukatlaid seestpoolt roostetamise vastu. See meetod on juba 1824 aastast tuttav, mil seda soovitas D a v y.

Seda sama meetodi võib kunstiliselt veel mõjuvamaks teha

nimelt sel teel, et lasta voolu läbi sarnase elemendi nii et sundida tsinki lahusesse minema ja rauda väljasadenema. Nii-
sugune elektrolüüs on ka tarvitusel sõjalaevade katelde
kaitses. Voolu tarvitatakse 0,1 amp ühe ruutmeetri katla
pinna peale.

Rauda mis on vee sees saab osalt kaitsta rooste vastu,
kui vette panna puusütt, puusüsi absorbeerib hapniku ja
roostetamine ei saa edeneda. Siiski täiesti ärahoida rooste-
tamist sel teel ei saa, kuid saab vähendada umbes 4 korda.
muidugi peab sütt eegajalt värskendama.

Üldiselt näeme, et tehnikal ega teadusel praegu siiski
veel kuigi radikaalseid abinõusi pole rooste vastu, kuid
mõnel puhul tuleb loodus ise inimesele appi, näiteks on tä-
hele pandud, et raudtee roopad alalise vihma käes olemise
peale siiski ei roosteta, niikaua kui nad on tarvitusel ja
üks rong päevas neid mööda sõidab ja neid pörutab.

Taataval määral kaitseb ka rauda Fe_3O_4 . Ka raua koosel-
last eleneb õige palju rooste tekkimine ja roostetamise kii-
rus.

§ 8. Gaasi ja põlemise element.

Seni vaadatud elementides vabanes elektriline energia
metalli (või gaasi) lahusesse mineku tagajärjel, kuid nagu
viimased katsed on näidanud, on võimalik ka põlemise ener-
giat lasta vabaneda elektri energia näol. Seda saame kätte
n.n. gaasi ja põlemis elementides.

Nagu teada vabaneb 2 H₂ ja O₂ ühinemisel ehk vesiniku põlemisel suur hulk soojust energiat. Selle energia saame kätte elektri energia kujul, kui valmistame elemendi, kus elektrodideks H₂ ja O₂. Et H₂ ja O₂ on loomulikkudes tingimustes gaasilises olekus, siis tarvitatakse elektrodideks nende gaasidega küllastatud plaatin plekki. Arusaadav, et plaatin plekk kuigi palju gaasi ei lahusta ja et seesugune element kestmamalt töötaks, peab laskma gaasi pidevalt plaatin pleki üle voolata, et äratarvitatud osa uuenduks ja element ei kustuks.

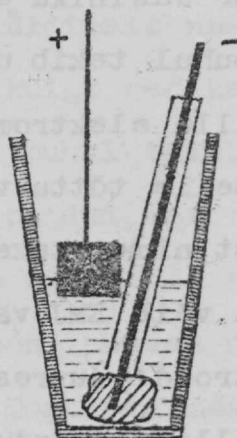
Hariliku Danieli elemendi juures eraldub süsiniku elektrodil vesinik väikeste mullikestena. Sel puhul tekib uus element, kus elektrodideks H₂ ja Zn ning mille elektromotoorne jõud on vastupidine Danieli elemendile. Selle tõttu väheneb Danieli elemendi EMJ. Niisugust nähtust nimetatakse **p o l a r i s a t s i o o n i k s**. Ärahoida võib EMJ vähenemist sellega, et anda vesinikule söe elektroodi juures mingisugust tööd, harilikult tarvitatakse selleks taanduvaid aineid nagu MnO₂, mida siis nimetatakse **d e p o l a r i s a a t o r i t e k s**.

Uusi lootusi söe ratsionaalsemaks ärakasutamiseks töötab anda tulevikus n.n. põlemis element. Nagu teada on söe põletamine, auru katla kütmine, aurumasina töö ülekanne elektrodünaamole jne. seotud teatavate kaotustega, nii et söe ärakasutamise protsent ei ole palju üle 15 %. Sellepärast piinas juba ammu uurijaid küsimus, kas ei ole võimalik

sões peituvat energiat otsekohe elektrilise energia näol vabastada ja siis juba loomulikult, nagu kõigi elektriliste energia ümbermoodustavate kasukraadidega.

Esimene põlemiselement konstrueeriti 1896 a. J a - c q u e s 'i poolt, kuid see ei täitnud tema peale pandud lootusi. Järgmised katsed olid õnnelikumad ja näit. 1923 a. kirjeldatud põlemiselement on juba tarvitamiseks kõlbulik, olgu et ka tema leidjat täiel määral ei rahulda.

Rohrer'i element seisab koos portselaan anumast

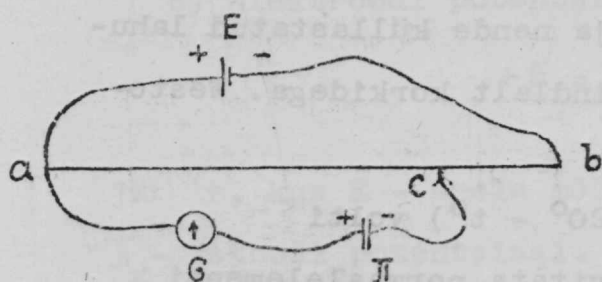


Joon.13.

(joon.13), kuhu on mahutatud segu soodast ja potasest, millele juurdelisatud umbes kaks korda rohkem lupja ja magneesiumi. Elektrolüüti, mis soojendatud kuni $850-900^{\circ}$, on kastetud anood - söe tüki mis ühendatud isoleeritud raudtraadiga; katoodina on vask plekk pooleli kastetud sula lehelisse. Sarnase elemendi EMJ on $\sim 1,1$ volti, tema sisemine takistus umbes 40 oomi cm^2 peale. Joon 13 näidatud vase elektroodi suuruse juures annab element p ü s i v a l t 30 m amp. voolu. Äratarvitades ühe katse juures $8,3 \text{ gr.}$ sütt andis ta 48647 wattsekundi elektrienergiat, kuna söe põlemisväärtus ($800 \times 8,3 = 66400 \text{ gr. kal}$) ~ 278000 wattsekundile võrduks. Nii siis on elemendis umb. $17,5 \%$ söes peituvast soojusenergiast elemendis elektri energiaks muudetud, s.o. mitte vähem kui kallides aurufõusiseseadetes.

§ 9. Ahelate EMJ mõõtmine.

Lihtsam EMJ mõõtmise viis - voltmeetriga - piirdub elementidega, mis ilma tuntavat polarisatsiooni suudavad anda nii palju galvaanilist voolu, kui voltmeetri korralikuks tööks on vaja; selleks peab elemendi sisemine takistus väike olema võrreldes voltmeetri sisemise takistusega. Harilikult mõõdetakse ahelate EMJ ilma, et neilt tuntaval hulgal voolu võetaks n.n. Poggendorfi kompensatsiooni meetodil, mis skemaatiliselt näidatud joon. 14. Akkumulaator ehk



Joon. 14.

akkumulaatorite patarei E, mille EMJ on suurem kui mõõdetava elemendi ehk ahela EMJ, on lülitatud Wheatstone lineaali otsadel. Ahel II on ühelt poolt galvanomeetri G kaudu ühendatud otsaklemmiga a, teiselt poolt

Wheatstone lineaalil libiseva kontaktiga c. Wiimast lükatakse seni edasi kuni galvanomeeter voolu ei näita.

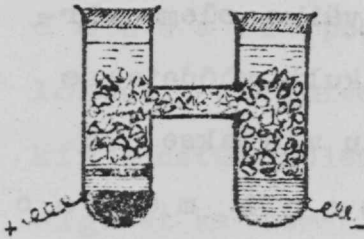
Kirchhoffi seaduse järele on

$$\frac{E}{II} = \frac{ab}{ac}$$

kui E on tuntud, siis võib II otse väljaarvestada. See pole aga harilikult mitte täpselt tuntud ja teda määratakse, esetades ahela normaalelemendiga II₁; korraldades eelpool kirjeldatud viisil EMJ mõõtmist arvestatakse E väärtus

välja ja leitud E arv asetatakse esimesse valemisse.

Käesoleval ajal tarvitatakse sagedasti EMJ töönormaali-
na Westoni normaalelementi (joon. 15); H-kuju-
line klaas nõu, mille põhja läbistavad 2 platinast juhet



Joon 15

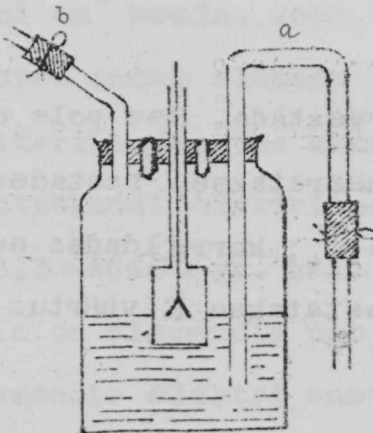
(+ ja -), sisaldab ühes õlas puht elavhõ-
beda kihti, teises aga 12 % - 13 % kadmi-
umamaalgaami. Elavhõbedakiht on kaetud
pastaga, mis valmistatud Hg_2SO_4 hõõrumi-
sel küllastatud $CdSO_4$ lahuga. Vaba ruum
täidetakse ernesuuruste kadmiumsulfaat-
kristallidega ja nende küllastatud lahu-

ge, siis suletakse mõlemad õlad õhukindlalt korkidega. Westo-
ni elemendi

$$EMJ = 1,0183 + 0,00004 (20^\circ - t^\circ) \text{ volti}$$

Polarisatsiooni ärahoidmiseks ei soovitata normaalelementi
koormata vooluga, mille tugevus ületab 0,00002 ampeeri. P ool-
e l e m e n d i d ning nende kokkuseadmine ahelateks on
näidatud joon 11.

V e s i n i k u n o r m a a l e l e k t r o o d i l h a-
rilikult antakse joon. 16 näidatud kuju. Pudelisise sisseulatav



Joon. 16.

elektrood platineeritud platinast
kastub alumise äärega $2n H_2SO_4$, kuhu
ülemine äär seisab vesiniku atmos-
fääris. Selle tekitamiseks saadetak-
se 1/4 tunni kestel (lahtiste klem-
nide juures) toru a kaudu vesiniku
vool värvelhapest läbi. Siis täide-

takse toru a väävelhappega juhtides silmapilguks vesinikku toru b kaudu pudelisse ja suletakse klemmid a ja b. Vesinik diffundeerub ruttu pudelist välja ja elektrood tuleb sagedasti vesinikuga järeltäita.

Elektroodi potentsiaali väljaarvestamisel on kasulik järgmist silmas pidada:

- a) Ahela anoodiks nimetatakse pooli, mille juures positiivne vool astub anumasse.
- b) Ahela skeemis kirjutatakse esikohal anood.
- c) Elektroodi potentsiaal arvestatakse välje valemi

$$+E = \bar{\Pi}_A - \bar{\Pi}_K$$

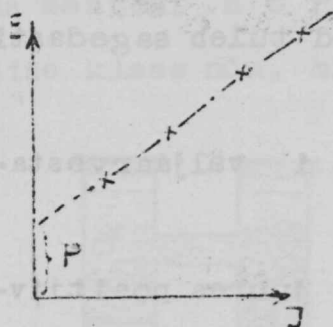
järele, kus E - ahela mõõdetud EMJ, $\bar{\Pi}_A$ - anoodi potentsiaal ning $\bar{\Pi}_K$ - katoodi potentsiaal.

§ 10. Ülipinged ja elektrolüüsi tingimised.

Kui E on selle voolu pinge, mis juhitakse elektrolüüti, P on polarisatsiooni EMJ, I - voolutugevus ja W - vanni takistus, siis on Oomi seaduse järele

$$I = \frac{E - P}{W}; \quad E = I \cdot W + P$$

Elektrolüüsides lahustamata (näit. plaatina) elektroodide vahel $2n$ H_2SO_4 lahuse mitmesuguste ampermeetriga mõõdetud voolutugevusega, ja ühtlasi mõõtes voltmeetriga, millel on suur sisemine takistus, pingete vahet elektroodide vahel. Katsete tulemused kantakse koordinaatide süsteemi (joon. 17): ordinaadid on voltmeetriga mõõdetud pinged, abstsissid on voolutugevused; ekstra-



Joon. 17.

poleerimisel leitakse pinge väärtus $I = 0$ juures, mis nagu eelpool toodud va-
lemist järgneb võrdub P .

Kui nüüd ühe neist, näit. katoodi, asetada elektrodiga teisest metallist näit. vasega, siis on P kõrgem $0,23$ vol-
di võrra, tsingiga $- 0,70$ voldi võrra jne. Teiste sõnadega, selleks et häärmi-
selt väikse voolutugevusega elektrolüü-

sil eraldada vesiniku mullisi nõuavad metallid suuremat pinget kui plaatina; see vahe nimetakse v e s i n i k u ü l i p i n-
g e k s (η_{H_2}). Kui nüüd plaatina katoodi juures sama katset läbiviia mitmesugust metallist anoodidega, siis leiame analoo-
giliselt vahet, h a p n i k u ü l i p i n g e t (η_o); η_o on sileda Pt pinnal $-0,57$ (sest tarvisminev pinge võrdub $2n$
 H_2SO_4 lahu elektrolüüsimisel sileda anoodi ja platineeritud katoodi vahel $-1,81$ voldile, ja hapniku elektroodi pinge nor-
maalse hapu keskkonnas on leitud $-1,23$ volti; nii siis käesole-
val juhusel:

$$- 1,23 + x - 0 - 0,01 = - 1,81$$

$$x = - 0,57 \text{ volti.}$$

T a b e l 4.

	η_{H_2}	η_o
Pt, platineeritud	+0,005 volti	- 0,37 volti
Au	+0,02 "	- 0,65 "
Fe	+0,08 "	- 0,37 "
Pt, sile	+0,09 "	- 0,57 "

Ag	+0,15 volti	-0,53 volti
Ni	+0,21 "	-0,25 "
Cu	+0,23 "	-0,38 "
Cd	+0,48 "	-0,55 "
Sn	+0,53 "	- -
Pb	+0,64 "	-0,43 "
Zn	+0,70 "	- -
Hg	+0,78 "	- -

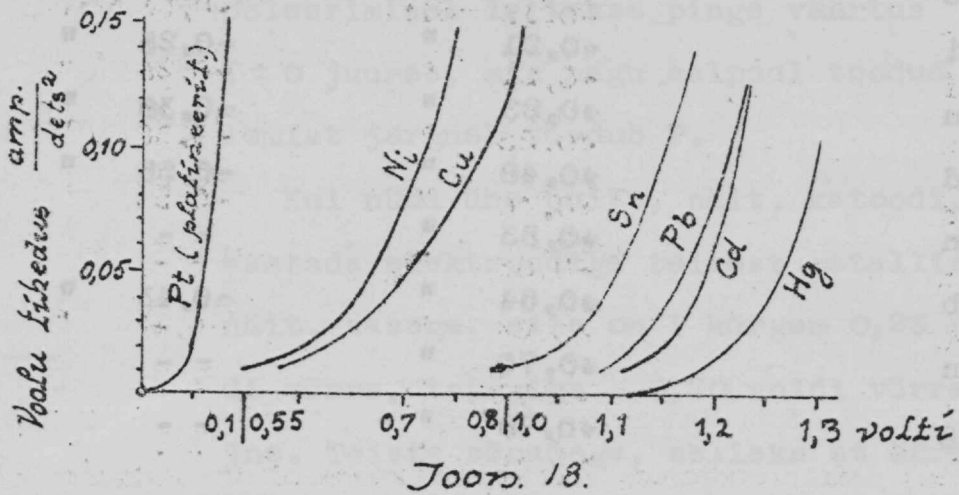
Oleksime oodanud, et vesinik eralduks kõigilt metallidelt ühe ja sama pinge juures, kuid näeme, et on olemas mingisugune jõud, mis hoiab vesinikku kinni metalli pinnal. Sellest jõust võime saada ettekujutust, kui tuletame, meelde, et kontsentratsioonide vahe 1:10 peale annab pinge vahe 0,03 volti, sellega peaks siis vesiniku kontsentratsioon elavhõbeda pinnal olema 10^{26} korda suurem kui õhus, ehk H_2 on elavhõbeda pinnal 10^{26} atm. -surve all.

Sellepärast on ka arusaadav, et taandamise reaktsioonid olenevad metallist, mille pinnal toimetatakse taandamist. On leitud, et $C_6H_5NO_2$ - nitrobenzol - taandub elavhõbeda pinnal palju kiirem, kui näit. vase pinnal, ühtlasi läheb ka taandumine palju kaugemale. Nii võime teataval määral taandamist reguleerida ja saada nitrobenzoolist kas nitroosobensooli, fenüülhüdrosüülamini, amidofenooli või koguni aniliini.

Vesiniku ülipinge ärarippuvus voolu tugevusest on näidatud diagrammis joon.18.

Nii siis vesiniku eraldamiseks soola MeR lahust tuleb ka-

toodil tarvitada $EMJ = \epsilon_1 + \eta_H$, kus ϵ_1 on potentsiaal piiril



H_2 , MeR ja η_H vesiniku ülipinge metalli pinnal.

Kui katoodiks oleva metalli potentsiaal

$$\epsilon_K < \epsilon_1 + \eta_H \quad \text{siis eraldub metall}$$

$$\epsilon_K = \epsilon_1 + \eta_H \quad \text{siis eraldub metall ja vesinik}$$

$$\epsilon_K > \epsilon_1 + \eta_H \quad \text{siis eraldub vesinik.}$$

Järjekult peab selleks, et ainult metall meil eralduks lahust

$$\epsilon_K < \epsilon_1 + \eta \quad \dots \dots \dots (2)$$

teiselt poolt on selge, et elektrolüüseriva voolu näpitspinge

$$\epsilon > \epsilon_A - \epsilon_K$$

Asetades valemisse (2) ϵ_K ja ϵ_1 asemel nende väärtused

Nernsti vormelist (lhk. 23), saame

$$+ \frac{0.058}{n} \lg \frac{P_m}{P_m} < + 0.058 \lg \frac{P_H}{P_H} + \eta_H \quad \dots \dots \dots (3)$$

kus P_m ja P_H on metalli ja vesiniku lahustumissurve, p_m metalli ionide osmootiline surve, p_H vesiniku ionide osmootiline surve (mis proportsionaalne vesinikioonide kontsentratsioonile), ärarippuv vaba hapete ja aluste hulgast ja iseloomust lahus, ja η_H vesiniku ülipinge sadenava metalli pinnal.

Kui kahevalentse metalli ionide kontsentratsioon kahaneb 10 korda, siis tõuseb metalli normaalpotentsiaal (lhk.23) 0,029 voldi võrra, nõnda et kvalitatiivsel metalli eraldamisel (s.o. kui metalli kontsentratsioon langeb alla $1,10^{-6}$) tema kaotodi potentsiaal kasvab ainult $0,029 \times 6 = 0,174$ voldi võrra. Teiste sõnadega, kui

$$0,058 \lg \frac{P_H}{p_H} + \eta_H - 0,029 \lg \frac{P_m}{p_m} > 0,174 \dots\dots\dots (4)$$

siis on, kvantitatiivne metalli sadestamine käesolevast lahust võimalik.

Näitus. Kas on võimalik vaske sadestada kvantitatiivselt

1 n. lahust 2 n. H_2SO_4 juuresolekul ?

Käesoleval lahul on

$$0,058 \lg \frac{P_H}{p_H} = 0 ; \eta_H = 0,23 ; 0,029 \lg \frac{P_m}{p_m} = -0,31 ;$$

asetades neid väärtusi meie võrrandisse, saame:

$$0 + 0,23 - (-0,31) = 0,54, \text{ s.o. igatahes } > 0,174 \text{ ja}$$

vastus on jaatav.

Tarvisminev minimaalne elektrolüüsi pinge E on

$$E = E_A - E_K ; E_A = -1,23 - 0,57 = -1,80$$

$$E_K = -0,31 ; E = -1,80 + 0,31 = -1,49 \text{ v.}$$

Ülalpool toodud valem maksab kõikide metallide kohta, millede üksikpotentsiaal on märksa negatiivsem kui vesiniku oma - maksab ka siis, kui lahus on vesiniku ioonide tuntuval hulgal, s.o. hapudes lahuses. Säraste metallide hulka kuuluvad hõbe, elavhõbe, vask, vismut. Elektropositiivsemate metallide puhul näitab arvustus, analoogiliselt arvustusele, mida on läbiviidud vase jaoks, kas nende eraldamine lahust on üldse võimalik, või kui võrd tuleks vesiniku kontsentratsiooni muuta "kvantitatiivseks" sadestamiseks.

Näitus. Kas on võimalik Ni sadestada kvantitatiivselt 2 n H₂SO₄ juuresolekul ?

Käesolevates lahuses on

$$0,058 \lg \frac{p_H}{p_H} = 0; \quad p_H \text{ ja } p_H = 1.$$

η_H nikkeli pinnal 0,21

$$0,029 \lg \frac{p_{Ni}}{p_{Ni}} = 0,60$$

asetades neid väärtusi valemisse (4) saame nikkeli puhul

$$0 + 0,21 - 0,60 - 0,174$$

s.o. sadestamine hapus lahus on võimatu.

Kui p_H oleks 10 korda väiksem, siis esimene liige oleks mitte 0 vaid 0,06; kui p_H väärtus langeks kuni 10^{-10} , siis esimene liige kasvaks kuni $0,058 \times 10 = + 0,58$ voldini ja väljedatud valemis (4) tingimine oleks täidetud, sest

$$0,58 + 0,21 - 0,60 - 0,174 = 0,016, \text{ s.o. } > 0.$$

Normaalses happelahus on $p_H = 1$

- " - lehelise lahus on $p_H = 1 \cdot 10^{-14}$

- " - amoniakaalse lahus $p_H = 1 \cdot 10^{-18}$

tähendab teoreetiliselt on elektrolüüs võimalik viimastes lahuses; et aga lehelises lahus Ni ei püsi, siis viiakse tema elektrolüüs harilikult amoniakaalses lahus läbi.

Peale pinget on elektroanalüüsis veel voolutugevus või õigemini voolutihedus tähtis. Katoodi juures elektrolüüt vaeseneb katioonide poolest (v.lhk.10) ja seda rohkem, mida suurem on voolutihedus ja mida vähem on soodustatud uute katioonide juurdevool (näit. loomuliku tsirkulatsiooni ehk elektrolüüdi segamise tõttu); mida väiksem on metall ioonide kontsentratsioon katoodi pinnal, seda positiivsem on katoodi potentsiaal ja tema võib ka kanges lahus kasvada kuni vesiniku potentsiaali, nõnda et metall ja vesinik mõlemad eralduvad katoodil, mille juures metalli pind on pulbri või käsnaatoline, igatahes vähe elektrodil püsiv. Kui, nagu harilikult töötatakse ilma segamiseta, siis tuleb töötada väikese voolutihedusega, mille suurus praktiliste kogemuste põhjal mõne metalli jaoks allpool antud.

Alljärgnevalt on mõnede metallide jaoks elektroanalüüsi tingimised lühidalt kirjeldatud, elektroanalüüsi üksikasju võib leida vastavates käsiraamatutes, näit. W.Treadwell, Elektroanalytische Methoden.

§ 11. Elektroanalüüs.

Elektroanalüüsi apparatuur on järgmine:

1. kaks järjestikku lülitatud akkumulaatori
2. ampermeeter

3. reguleeritav takistus

4. nõu elektrolüüsi jaoks ühes platin elektroodidega.

Winkleri elektroodid (joon.19). Katoodiks on peenikesest Pt-



Joon.19.

- traadist kokkukeeratud võrktsilinder umbes 100 cm^2 pinnaga. Anoodiks - tugevamast Pt- traadist spiraal. Elektrolüüt $\sim 100 \text{ cm}^3$ mahutatakse klaasi, mille läbimõõt 4,5 cm ja kõrgus 10 cm. Siis on umb. 1/2 klaasi täidetud ja 1/2 klaasi tühi, millega elektrolüüdi väljapritsimine ärahoitakse.

Classeni statiivi külge kinnitatud katood lastakse peaaegu kuni klaasi põhjani. Katoodi keskele, võimalikult sümmeetriliselt, asetatakse anood, mis samuti statiivi külge on kinnitatud.

Võrkelektrood võimaldab elektrolüüdi vaba tsirkuleerimist, nõnda et metalli ioonide kontsentratsiooni langemine elektroodi pinnal ei ole suur. Suure kontsentratsioonide vahe juures ei eraldu metall elektroodidele tihedalt, vaid hõredalt, kergesti pudeneva pulbri näol.

Hõbeda määramine. Hõbeda lahule lisatakse puhast KCN juure, kuni esialgu tekkinud sade lahustub. KCN ülihulk kuni 2,0 gr 100 cm^3 lahu kohta ei sega. Voolu tihedus 0,2 amp. Külmalt eraldub 0,15 gr Ag 10 tunni jooksul.

Vase määramine. Förster pani ette vase määramiseks (ja ka eraldamiseks) lihtsustatud viisi: elektroodid, mis 0,2n,

H_2SO_4 sisaldava $CuSO_4$ lahusesse asetatud, ühendatakse otsekoheselt akkumulaatori ühe kârjega. Ampermeetert ega reguleeritavat takistust ei ole vaja ahelasse sisse lûlitada. Et sadestamist kiirustada, soojendatakse elektrolüüt kuni $80^{\circ}C$. Parem on elektrolüüti enne sadestamist soojendada, mitte aga sadestamise ajal.

Elavhõbeda määramine. Hg-soola lahu, mis Ag ega Cu ei tohi sisaldada, hapustatakse nõrgalt H_2SO_4 -ga. Katoodiks on valge vask, Classeni kausike või vask võrkelektrood. Katoodi pesta voolu all ja kuivatada eksikaatoris. Voolu tihedus -
- 0,8 amp.

Nikli ja kobalti määramine. Raskeid metalle, samuti NO_3' ja Cl' mitte sisaldav H_2SO_4 -lahu neutraliseeritakse NH_3 -ga. Lisatakse NH_3 külluses juurde, lahjendatakse veega kuni 100 cm^3 ja lisatakse elektrijuhtivuse suurendamiseks veel 5 gr $(NH_4)_2SO_4$ juurde. Voolu tihedus 0,8 amp. 0,1 gr metalli sadeneb umb. 1 tunni jooksul.

Kadmiumi määramine. 1 n H_2SO_4 -lahu elektrolüüsitakse 0,5 amp. voolu tiheduse juures. Katood tuleb enne sadestamist Ag ehk Cu-ga üle katta. 0,1 gr metalli kvantitatiivseks eraldamiseks kulub 3 tundi.

Tsingi määramine. Väävelhappu lahu, mis NO_3' , Cl' ja teisi katoodile sadenevaid metalle ei sisalda, neutraliseeritakse 30 %-lise NaOH-ga ja lisatakse NaOH ülihulgas juurde, et tekkitekinud $Zn(OH)_2$ ära lahustuks. Parem on Zn sisaldav lahu kallata NaOH sisse. Et Zn-plaatinaga sulatist ei tekitaks, kaetakse katood Ag ehk Cu-ga üle. Voolu tihedus 0,8 amp. Pestakse voolu all. 0,1 gr sadenemine kestab umb. 2 tundi.

Antimoni määramine. Proov lahustatakse võimalikult väheses HNO_3 . Lisatakse juurde 1-2 gr. viinhapet. Pärast vähest lahjendamist neutraliseeritakse lahu NaOH -ga. Siis küllastatakse 30° juures kristallilise Na_2S -ga. Lisatakse 2 gr. NaOH ja 2-4 gr KCN juurde ja elektrolüseeritakse ühe akkumulaatoriga 30°C juures, elektroodidel püsivalt 1-voldilist pinget hoides. Elektrolüseeritakse Classeni kausis. Pesemine voolu all.

Inglüstina määramine. SnCl_2 -lahu neutraliseeritakse NH_3 -ga ja lisatakse segades 50 cm^3 küllastatud $(\text{COONH}_4)_2$ -lahu juurde. Lahu hapustatakse mõne cm^3 conc. $(\text{COOH})_2$ -ga. Voolu tihedus 0,3 amp. 3 tunni jooksul eraldub umb. 0,3 gr Sn.

Tina määramine. (PbO_2 kujul). HNO_3 -lahu, mis 10 % vabat hapet sisaldab, elektrolüseeritakse kahe akkumulaatoriga. Anoodiks on Classeni matt kausike. Voolu tihedus 1,5 amp. ja pesemine voolu all. Kuivatatakse õhuvannis $180-200^\circ \text{C}$ juures. Elektrood puhastatakse PbO_2 -st elektrolüüsi teel või lahustatakse conc. $(\text{COONH}_4)_2$ lahuga.

Elektrolüütilised eraldamised põhjenevad mitmel põhjusel. Metall, mis elektrolüüsiga katoodile sadestatakse, eraldub:

1. metallidest, mis vesilahudest metalli kujul ei sadene (lehelis ja maalehelismetallid)
2. metallidest, mis ülihapenditena anoodile sadestuvad (Pb, Mn). Nagu praktika näitab, ei ole need eraldamised alati täielikud. Niisugustel kordadel lahustatakse katoodile sadenenud metall ja eraldatakse uuesti
3. Kui lahus on mitu metalli, millede lahumis pinged võrdsed ei ole, siis sadeneb puhtalt kõige esiteks

see metall, mille lahumispinge kõigeväiksem on. Tuleb ainult tähele panna, et nii suurt pinget ei tarvitataks, mis võimaldaks järgmise kõrgema lahumispingega metallil sadeneda.

Näide: 1 n. CuSO_4 lahumispinge on 1,48 volti. 1 n ZnSO_4 , FeSO_4 , CdSO_4 , NiSO_4 , ja CoSO_4 lahumispinged aga üle 2 volti. Elektrolüüseritakse vooluga ühest tina akkumulaatorist eraldub puhas vask.

Elektrolüüsi ajal tekkib varsti tuntav polarisatsioon: $\mathcal{E}_K + \mathcal{E}_A$. Metalliooni kontsentratsiooni vähenemisega lahus \mathcal{E}_K tõuseb, kuna \mathcal{E}_A on vaba hapniku eraldamise pinge sileda Pt-pinna pealt.

Cu eraldamise kiirustamiseks oleks soovitatav $\mathcal{E}_K + \mathcal{E}_A$ vähendada, et vannist läbiminev vool

$$I = \frac{E - (\mathcal{E}_K + \mathcal{E}_A)}{W}$$

maksimaalne oleks.

\mathcal{E}_K võib väheneda elektrolüüdi segamisega (soojendamisega), kuna \mathcal{E}_A võib väheneda tarvitades platineeritud anoodi.

Hõbedat võib vasest eraldada väävelhappe lahus, kasutades Edisoni akkumulaatorit. Pingest Edisoni akkumulaatori bornide peal (1,36V) on küllalt, et Ag kvantitatiivselt sadestada, kuid ta on liig madal, et Cu sadenema hakkaks. Elektrolüüseritakse kuuni 60° C soojendatud lahu.

4. Mõnikord on võimalik metallisoolasi muuta niisugusteks kompleks ehk vähe iooniseeritud ühendusteks, kus ühe metalli m, ioonide kontsentratsioon sedavõrd väheneb, et tema katood-

ne potentsiaal (lhk. 36) teisest lahuselevast metalli m_2 potentsiaalist tuntavalt positiivsemaks jääb. Kui nüüd lahu elektrolüüserida pinges juures mis metalli m_2 lahustumispingest vähem, siis on võimalik metalli m_2 kvantitatiivselt eraldada.

Näide: Olgu Cu ja Ag tsüniidide lahu.

Cu¹ kontsentratsioon on siin nõnda väike, et ta lahustumispinge üle 2,4 V. on. Elektrolüüserides vooluga veidi alla 2,4 vol i, eraldub kõik Ag. Sarnast pinget saame akumulaatorist, mida analüüsi ajal laetakse.

5. Hapud lahus võib mõnikord kvantitatiivset eraldamist ette võtta alalise katoodse potentsiaali juures. Kui valida sarnast elektrolüüti, kus kohe peale metalli m_1 sadenemist vesinik eralduma hakkab, siis metall m_2 üldse ei sadene. Mõnikord lisatakse vesiniku eraldamisepotentsiaali alandamiseks HNO_3 juurde.

Näide: 2 n. H_2SO_4 tsingi ja kadmiumi lahust Zn plaatina või kadmiumi elektroodile ei sadene. Vaatamata et H_2 eraldamiseks teatud ülipinget tuleb tarvitada, on selle katoodne potentsiaal ikkagi väiksem kui tsingi ϵ_k . Kadmium nendes tingimustes sadeneb täielikult.

III. ELEKTROMETALLURGIA.

§ 12. Galvanosteegia ja galvanoplastika.

Metallide elektrolüütiline sadestamine viiakse käesoleval ajal tehnikas kolmes suunas läbi: galvanotehnilisel teel saavutatakse kergesti õhu käes hävineva metalli pinnal kõva

kaitsekord teisest püsivamast metallist (näit. nikkeldamine, hõbetamine jne. ehk üldse elektrosteegilised tööd); kui sarnane kord sünnitatakse pleki saamise otstarbeks, mis ühe vormi (matritsi) pinna relieffi üksikasju täiel määral reprodutseeritakse (ornamente, pealkirju jne) ja peale elektrolüüsi matritsi pinnalt kergesti äratõstetav on, siis on tegemist n.n. galvanoplastikaga.

Nimetatud kaks tööstusviisi näevad ette katoode, mis kaetakse elektrolüüsil teise metalliga. Katood sama metallist leiab tarvitust kolmandama, tehnikas kõige tähtsama töö juures, metallide raffineerimisel, s.o. metalli puhastamisel liisainetest.

Tehnikas tarvitatakse galvanosteegilisi metoode peamiselt selleks, et valmistada õrnad kaitsekorrad tsingist, niklist, vasest, kroomist, hõbedast ja kullast. Vannis on harilikult tinaga kaetud puust või savist kestid; anoodideks on plekid sadestavast metallist, mis asetatud mõlemale poole galvaniseeritavat teost. Üksikud vannid lülitatakse omavahel paralleelselt ja ühendatakse madalpinge (2-6 voldilise) dünamoga. Galvaniseeritavad pinnad puhastatakse enne vanni asetamist mehaaniliselt roostest ja mustusest; eriti pandakse rõhku kõikide rasvaainete kõrvaldamisele, milleks mõjutatakse kas lehelise või bensiiniga.

Galvanosteegiliste tööde juures nõutakse metallikordadelt, et nemad hästi külge hakkaks kaitsetavale (või ilustavale) pinnale. Kõige parem külgehakkavus on sel juhusel, kui mõlemad metallid astuvad keemilisse ühendusse - sulatisse; et aga kõik

metallid üks teiselega sulatist ei anna (näit. raud ja hõbe, tsink ja nikkel), siis mõnikord esiteks vasetatakse metalli pind ja sadestatakse vase pinnale soovitud metallist kaitsekord, sest vask annab peaaegu kõikide metallidega sulatisi. Vase kõrval leiab seks otstarbeks sagedasti tarvitust ka elavhõbe.

Peale külgehakkavust nõutakse galvanosteegiliselt korralt, et ta oleks sile ja ühepaksune. Hästi katvad suured metallikristallid tekkivad peaaesjalikult kõrge elektrolüüdi kontsentratsiooni ja väikese voolutiheduse juures. Kõrge voolutiheduse juures kasvavad mõnedel metallidel (Pb, Sn, Ag ja teised) üksikud kristallid okastena ehk nõeltena, või õige suure voolutiheduse juures koguni metalli pulbrina. Lahja elektrolüüdi lahus ja väikeste voolutiheduste juures on neid väärnähtusi vähem karta, eriti kompleks soolade tarvitusel elektrolüüdina, näit. tsüüandide, ränifluoriidide, ammoniakaadide lahudes, üldse siis, kui metall on kompleks anioonina seotud. Neis vabu metall ioone on vähe, kuid elektrolüüdis pole katioonide kaanemist karta, sest sedavõrd kui katioonid väljasadenevad katoodile, astub anoodist metall välja, kindlustades sellega katioonide püsivat kontsentratsiooni. Ei saa kahjuks ütelda, et kõik galvanosteegias ettetulevad küsimused oleks teoreetiliselt selgitatud, paljud eeskirjad põhjenevad senini ainult praktilistel kogemustel.

Galvaaniline tsingitamine leiab viimasel ajal ikka suurema tarvituse; roostevastasena osutub raudasjedel (plekil, traadil jne) juba 0,03 mm paks tsingikord, s.o. 200 gr tsinki ühetasaselt ühe ruutmeetri pinnale. Soovitatakse nõrgalt hapu

elektrolüüt, näit, 1000 gr H_2O , 150 gr. $ZnSO_4$, 50 gr $(NH_4)_2SO_4$ ja 10 gr $B(OH)_3$; voolutihedus 0,5 - 2 amp. toatemperatuuri juures, ehk kõrgem, kui vanni temperatuur tõstetakse 40-50° ni.

Nikkeldamisel tuleb piinlikult ärahoolda rauda elektrolüüti sattumast ja hoiduda liig kõvast hapete kontsentratsioonist, mille tõttu nikkel sadeneb laastulise vähe külgehakkava korrana. Teiselt poolt tuleb hoolitseda, et elektrolüüt töö ajal ei omaks lehelist reaktsiooni - sest leheliste mõjul langeb nikkel hüdroksüüdina lahust välja - mille ärahooldamiseks lisatakse vannile juurde sidruni või boorhapet. Toatemperatuuri juures sisaldab elektrolüüt näit. liitris 75 gr nikkelaamoniiumsulfaati ja 25 gr boorhapet, voolutihedus on umbes 0,5 amp., kuna soojad lahud (70-80°) kuni 350 gr. $NiSO_4$ ja 150 gr Na_2SO_4 liitris sisaldavad ja voolutihedust kuni 8 ampeerini lubavad. Viimasel ajal tõrjub nikkeldamist ikka rohkem välja kroomitamine.

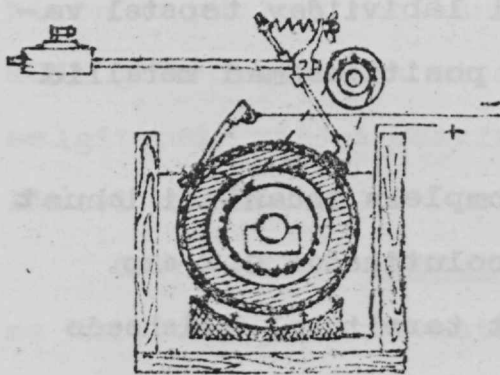
Elektrolüüdina tarvitatakse 35 % kroomsulfaadi lahu, kaatoodiline voolutihedus on 30-50 amp. toatemperatuuri juures. Kroomitamise kestvus umbes 15 min.

Hõbetamine ja kuldamine on hästi läbiviidav teostel vasesest (hõbedast) ja tema sulatistest; positiivsemad metallid kaetakse enne vase korraga.

Elektrolüüt seisab koos lahja kompleks tsüaniidi lahust (25 gr. Ag või 3,5 gr Au liitris), voolutihedus 0,2 amp.

Galvanoplastika on peaaesjalikult tarvitusel klisheede (galvanode) valmistamisel trükitööstusel ja reproduktsioonide valmistamisel juveliiri tööstusel. Reprodutseerivast klisheest

ehk plaketist valmistatakse matrits kas vahast, kautshukist või gipsist, mida valatakse reprodutseeritava pinna peale. Matritsi pind tehakse juhtivaks, hõõrudes teda grafiit pulbriga; servade ümber mähitakse vasktraati, mille abil matrits katoodina elektrolüüti riputakse; anoodina ümbritseb teda vaskplekk, mis tarbekorral paigutatud linast või maust riidest kotti. Elektrolüüt sisaldab 200 gr CuSO_4 ja 30 gr H_2SO_4 liitris, voolutihedus umb. 1,5 amp. Elektrolüüs lõpetatakse kui tekkinud vase korra paksus ulatab umb. 0,25 mm, s.o. umbes 10 tunni pärast. "Kiirgalvanoplastika" puhul, mida umb. 2 tunniga läbi viiakse, segatakse elektrolüüti õhku läbipuhudes ja suurendatakse voolutihedust kuni 8 amp. Õhuke vase kord tõstetakse matritsist ära, pestakse ja tinutatakse tagumisel poolt selleks, et tema oleks tugevam. Nii valmistatud vase galvanoo on võrdlemisi pehme ja kulub trükkimise juures ruttu ära, nii et võimaldab härmisel korral paar tuhat selget äratõmmet võtta. Kui nõutakse märksa rohkem äratõmbeid (näit. väärtmärkide valmistamisel), siis on tarvilusel n.n. "nikkeltersgalvanod", mis valmistatakse kandes



Joon. 20.

matritsile õhukest nikli korda ja selle peale paksemat vase kihti. Galvanoplastiline töötamisviis on tööstuses tarvilusel vasktorude valmistamisel Elmore järgi. Tiirlev katood k (joon.20) on kinnitatud malmvõlli külge, mis nii pikergusse vanni asetatud, et tema ülemine osa vannist välja ulatab, kuna alu-

mine osa vedelikku kastub ja anoodiga A kontsentriilselt ümbriritsetakse. Ülemine katoodi osa nühitakse ahaadiga B, mis pikki tema pinda edasi tagasi käib ja tekkinud vase korda niivõrd tiheneb, et kõvadus on umbes kolm korda suurem kui harilikul elektrolüütilisel vasel. Kui vase kord on küllalt paksuks kasvenud, siis tõmmatakse tema kuumendatud völliist maha, mis kergesti toimub, kui tina vahekiht täiesti on ülesulanud

§ 13. Metallide raffineerimine vesisest lahust.

Metallide valmistamine ärtsidest sünnib peaaesjalikult termiliselt, ärtside taandamisel näit. söega kõrge temperatuuri juures. Nii saadud metallid sisaldavad ikka lisandusi, mis kõrvaldatakse mõnikord elektrolüütilise raffineerimise abil. Elektrolüütiliselt puhastatakse võrdlemisi laiades piirides vaske, hõbedat, kulda; väiksemas mõõdus tsinki, inglistina, seatina, nikelt ja harva rauda. Kõrvale jättes teisi metalle, peatame siin lähemalt vase, hõbeda ning inglistina juures.

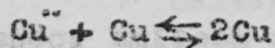
Vask valmistatakse ärtsidest konvertoris või leekahjus ja sisaldab sel kujul 1-2 % võõraineid, mis tema juhtivust alandavad ja teda elektrotehniliseks otstarbeks vähe kõlbulikuks teevad. Et vask elektrotehnikas õige laildast tarvitust leiab, peab suuremat jagu igaaastasest maailma toodangust raffineeritama, mis suurtööstuses sünnib elektrolüütiliselt; elektrolüütilise vase toodang ulatab üle maailma 1 miljoni tonnini. Lähemalt uurides vase sadestamis tingimusi, näit. vase voltameetris, leiti, et vase voltameeter pole täpne: kuna Faraday seadus nõuab, et 3 ampertunnil 3,558 gr. vaske katoodiliselt sadeneks ja samuti palju anoodiliselt lahustuks. leidsid Schwab

ja Baum katoodi voolutugevusel 2 amp. arvusi, mis alljärgnevas tabelis kokku seatud.

Tabel 5.

Temperatuur C	anoodi kahanemine grammides.	katoodi juurdekasv grammides.	vanni pinge voltides (elektroodide kaugus 1 cm).
20	3,618	3,484	0,250
50	3,638	3,554	0,134
70	3,659	3,467	0,098
90	3,794	3,397	0,078

Väiksemate voolutiheduste juures katoodil kahaneb vasesaak märksa, näit. katoodi voolutihedusel 0,4 amp. sadeneb 100° juures ainult 60 % teoreetilisest vase hulgast välja. Põhjuseks, mikspärast vase sadenemine ei sünni Faraday seaduse järele on vase lahust toimivad kõrvalreaktsioonid. Vask nagu teada on harilikult kahevalentne, kuid tulevad ka ühevalentse vase ühendused ette. Iga vasesoola lahust on mõlema valentsusega ioone olemas, üleminek ühest valentsuse astmest teise astmesse toimub lahust valemil



järele. Massimõju seadus nõuab et (püsiva temperatuuri juures)

$$\frac{(\text{Cu}^{\text{I}})^2}{\text{Cu}^{\text{II}}} = \text{constans,}$$

s.o. mida kõrgem kahevalentse vase konstsentratsioon, seda kõrgem ka ühe valentse vase sisaldavus lahust. Samuti mõjub ka tem-

peratuuri kasv, nii et koondatud vase soola lahuses iseäranis kõrgemate temperatuuride juures on ühevalentse vase ioonide hulk eriti suur. Elektrolüüsi ajal sarnane küllastumine vase ioonide poolest sünnib (v.lhk.) anoodi läheduses; diffundeerides anoodilt pisut eemale ja segunedes lahjema elektrolüüdi lahuga, lahu sisaldab üleliiga Cu-ioonisi; tasakaalu saavutamiseks läheb reaktsioon tagurpidi, ja teatud hulk vaske sade-neb metallpulbrina lahust põhja, moodustades n.n. anoodimuda. Kui lahu ei sisalda vabat väävelhapet, siis leiab temas aset veel hüdrolyüüsi reaktsioon



mis ka osa lahusesse läinud vaske hapendi näol anoodimudasse viib, s.o. elektrolüütiliselt saadavat vase saaki vähendab, eriti siis, kui voolutihedus väike ja temperatuur kõrge.

Nimetatud kõrvalreaktsioonide ärahoidmiseks tuleb elektrolüüsi juures tähelepanna järgmisi tingimisi:

- a) vaba väävelhape juuresolek,
- b) võrdlemisi kõrge voolutihedus,
- c) mitte liig kõrge temperatuur,
- d) mitte liiga kange elektrolüüdilahu.

Tööstus tarvitab elektrolüüte, mis sisaldavad 8-10 % CuSO_4 , ja 5-10 % H_2SO_4 temperatuur hoitakse 40° ja 50° vahel ja katoodiline voolutihedus ulatab kuni 3 ampeerini. Näitlik anoodivase (leekahju vask), katoodiliselt saadud vase ja anoodi muda koosseis on antud tabelis 6.

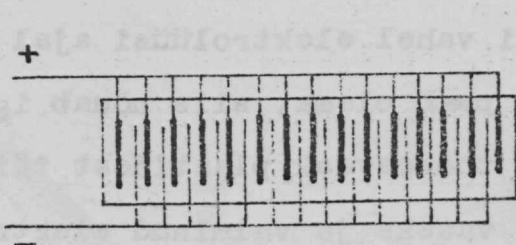
Tabel 6.

	Anoodivask (leekahjust)	katoodivask elektrolüüti- line	anoodimuda
Cu	98,33	99,956	46,12
Ag	0,16	0,003	42,31
Au	0,001	0,000	0,26
Sb	0,32	0,002	2,11
As	0,71	0,002	3,24
Bi	0,06	0,000	2,35
Pb	0,09	0,004	3,33
Ni	0,14	0,004	-
Fe	0,11	0,005	-
O	0,05	0,021	-
S	0,03	0,003	-

Anoodi lahustamisel langevad kuld ja hõbe anoodimudasse, osalt ka tina, vismut, arseen ja antimon. Nikkel ja raud jäävad lahusse, kuid osa arseenist vismutist ja antimonist võib katoodiliselt väljasedeneda, sest nende üksikpotentsiaalid (-0,29, -0,21 ja -0,16) on õige lähedal vase üksikpotentsiaalile elektrolüüeeritavas lahus (-0,31); vase ioonide hulga kaanemisel katoodi juures - mis loomulik nähtis, kui selle ärahooldamiseks mitte vastavad abinõud tarvitusele ei võeta (kõrge vase ioonide kontsentratsioon, elektrolüüdi segamine, mõõdukad voolutihedused) - vasepotentsiaal lähneb positiivsemaks ja nimetatud metallid sadenevad ühes vasega katoodil, andes tumeda metallikorra. Arvesse võttes; et mainitud metallide juures-

olek alandab õige tugevasti vase elektrojuhtivust, nii et vask mis 0,01 % As sisaldab, juba elektrijuhede valmistamiseks on kõlbmatu, tuleb hoolitseda selle eest, et nad mitte suurel kontsentratsioonil ei koguneks elektrolüüti ja viimast aegsasti uuendada ning kõrvaldada anoodimuda.

Vase raffineerimisel on tarvilusel kahte liiku sisseseaded: üks neist, n.n. multipeelsüsteem (joon.21) asetab anoodiplaate ja katoodiplaate vaheldumisi, teine, n.n. seeriasüsteem (joon.22)



Joon. 21



Joon. 22.

sisaldab ainult ühe anoodiplaadi seatinaühilhapendist ja ühe katoodi vaskplekist, kuna nende vahele suur arv vaskplaate on asetatud, missugused ühel pinnal anoodina, teisel katoodina töötavad, nii et aegamööda nende plaatide tooresvask anoodiliselt lahustub ning samade plaatide pinnale elektrolüütvask sadeneb. Missugust neist sisseseadetest eelistada tuleb, ripub kohapealsetest tingimustest ära. Seeriasüsteem nõuab hoolsemat järelvalvet kui multipeelsüsteem, kuid selle eest vajab 30 % vähem energiat ja vähem ruumi.

Eestis näit., kus tööjõud odav ja elektrienergia võrdlemisi kallis, tuleks vististi eelistada seeriasüsteemi, mille

juures sellepärast peatume üksikasjalikult. Vannid on suured oksapuust lahtised kastid mõõtudega näit. 3000 x 700 x 700 ja on hepekindla voodriga kildkivi plaatidega kaetud. Tooresvase plaadid mõõtudega 600 x 600 x 8 on asetatud vanni vertikaal valtsidesse nii, et plaatide vahe on umbes 10 mm; üksikud plaadid on ülesriputatud põigiti vanni lamavatel puuliistudel sarnaselt, et nad mitte vanni põhja ei ulata, vaid seal küllaldane ruum anoodi muda kogumiseks jääks. Vanni asetatakse 100-150 vaskplaati; et kahe järgneva plaadi vahel elektrolüüsi ajal tarvisminev pinge umbes 0,13 volti peab olema, siis nõuab iga vann 13-20 volti. Kahe nädalaga on tooresvask plaatidest täielikult muutunud elektrolüütiliseks vaseks ja valminud elektrolüütvaske plaadid asetatakse uute tooresvaskplaatidega. Elektrolüüdi temperatuur hoitakse 30-50° piirides, voolutihedus 3 amp.; voolukasutus ulatab 90 % ja 1 t vase raffineerimine maksab näit. Ameerikas 30 kr., kuna selle juures tekkinud anoodimudas kallid metallid niisugusel määral sisalduvad, et juba nende hind vase raffineerimise ära tasub, kui raffineerida 1 t tooresvaske antud tabelis koosseisuga, saades sealsamas nimetatud elektrolüütvaske, siis langeks anoodimudasse

Ag 1600 gr. - 30 gr. = 1570 gr.

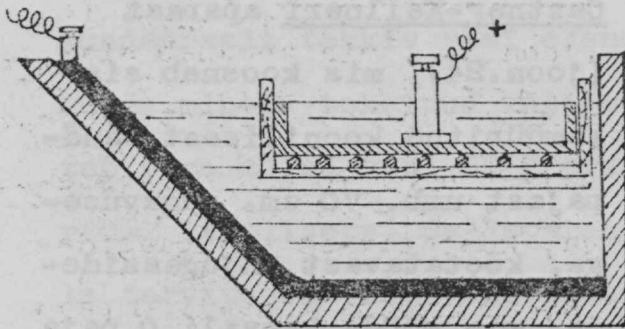
Au 10 gr.

millede turuväärtus ületab 100 kr. Kõrvalainete kõrge väärtusega on seletatav asjaolu, et raffineerimata vask peaaegu kaaliliselt on kui elektrolüütiline vask.

Hõbeda raffineerimisel tarvitatakse anoodina vähemalt 90 % Ag sisaldavaid sulatisi ja ümbritsetakse neid elektrolüüti-

si ajal riidest kottiga anoodimuda kogumiseks. Katoodidena on puht hõbeda plekid, millele hõbe sadestub nõeltena ja millele pinnalt tema edasi-tagasi käivate puust kahvlitega ning horisontaalsetesse sõeladesse koguneb. Elektrolüüt sisaldab 0,1 % AgNO_3 ja kuni 1 % HNO_3 , katoodiline voolutihedus 2,5 amp. raffineeritud hõbe sisaldab 0,1 - 0,4 % kõrvalaineid, peasjalikult vaske.

Moodne sisseseade hõbeda raffineerimiseks on skemaatiliselt joon.23 kujutatud.



Joon.23.

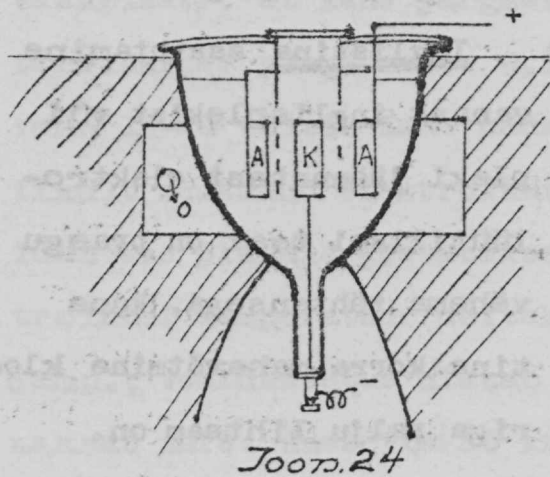
Inglistina saavutamine vanast inglispλεκist või pleki jäänustest elektrolüütilisel teel on praegu vähema tähtsusega, kuna tina korra mahavõtmine klooriga palju lihtsam on.

Siiski töötavad veel mõned vabrikud elektrolüütilise meetodi järele. Tinutatud plekid puhastatakse mehaaniliselt ja osalt ka keemiliselt lakist vaigust, paberist, värvist jne., lõigatakse laastudesse ja paigutatakse perforeeritud raudkorvidesse, millede mahutuvus 10-20 kg laastusi. Katoodiks on vanni raudkasti seinad, anoodiks on ülesriputatud nimetatud raudkorvid laastudega, elektrolüüdina tarvitatakse 10-12 % natriumlehelist temperatuuriga 70° . Tarviline pingeline tõuseb elektrolüüsi ajal 0,7 voldist 2,5 voldini. Katoodile sadeneb tina käsnataolise korrana, mis kergesti mahakraabitakse.

§ 14. Elektrometallurgia tulis-vedelas keskkonnas.

Käesoleval ajal valmistatakse metallid Na, Ca, Mg, Al ja Ce suures määras elektrolüüsi seadistes nende sulatatud soole. Elektrolüüti hoitakse sula seisus väliskütte või voolu soojuse abil.

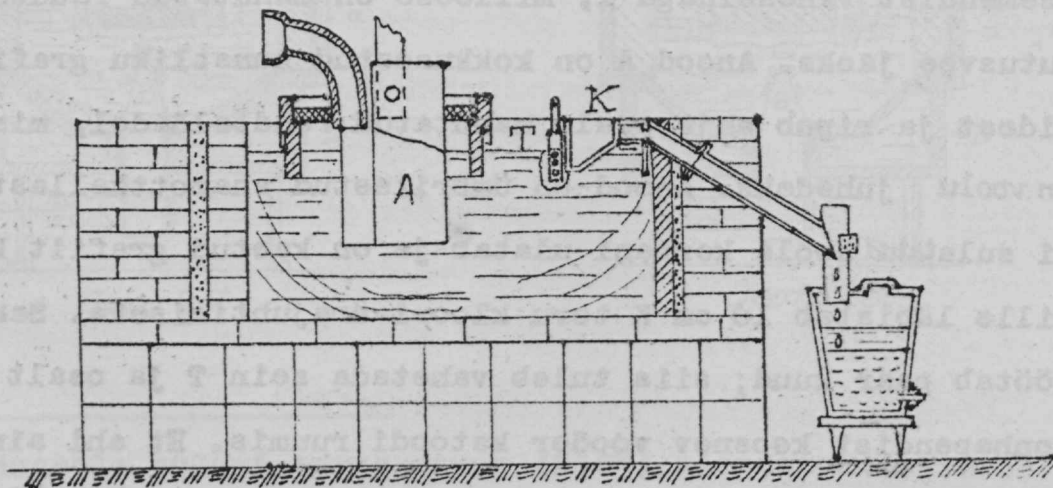
Metallilist natriumi valmistatakse peamiselt sulatatud natriumlehelisest, harvem sulatatud keedusoolast. Esimesel juhul



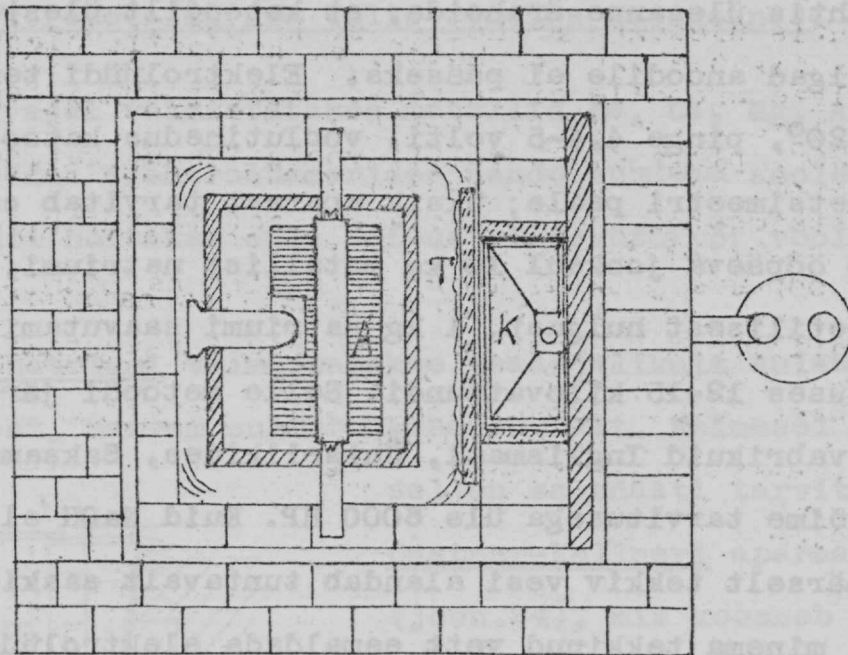
on sagedasti tarvitusel Castner-Kellneri aparaat (joon.24), mis koosneb sisemüüritud koonilisest raudpajast umb. 70 cm. sügavusega, köetatavast ahjugaasidega, mis mööda kanaali O paja seintele juhatakse. Rauast katood K läbib paja põh-

jas olevat flansi ja on seal kinnitatud tardunud natriumlehelise abil. Anood A on nikkel-hõbeda sulatisest. Elektrolüüdi tasapind hoitakse püsival kõrgusel patta järk-järgult natriumlehelist juurdelisades. Koguja tsilinder N kastub ca 6 cm sügavusse sula elektrolüüti ja kaetakse töö ajal kaanega, et võimalikult õhu hapniku juurdepääsu elektrolüüdi peal ujuvalt natriumilt ära hoida; ainult metalli väljatõstmisel perforatsiooniga raudlusika abil tõstetakse kaan eemale. Kaan peab võimaldama elektrolüüsil tekkinud vesinikule vaba väljapääsu. Traatvõrgul D, mis tsilindert jätkab ja katoodi pead ümbritseb

on tähtis ülesanne ära hoida, et katoodilt ülestõusvad natriumi tilgad anoodile ei pääseks. Elektrolüüdi temperatuur on 315-320°, pinge 4,4-5 volti, voolutihedus katoodil 200 amp. ruutdetsimeetri peale; üksik aparaat tarvitab ca 1200 amp. ja annab ööpäeva jooksul 10 kg metallist natriumi, s.o. umb. 40 % teoreetilisest hulgast. 1 kg natriumi saavutamiseks kulub tööstuses 12-15 kilovattundi. Selle meetodi järele töötavad rida vabrikuid Inglismaal, Ühisriikides, Saksamaal ja Norras, koguvõime tarvitusega üle 6000 HP. Kuid NaOH elektrolüüsil sekundärselt tekkinud vesi alandab tuntavalt saaki; kui ei peaks korra minema tekkinud vett eemaldada elektrolüüdist, siis muutub tema mõjul kuni 50 % primärselt tekkinud natriumist natrium leheliseks. Sellepärast paistsid meetodid sula keedusoola tarvitusega lootusrikkamad, sest sula keedusoola elektrolüüsimisel ei teki vett. Alljärgnevalt on kirjeldatud aparaat sula keedusoola elektrolüüsimiseks, mis tarvitusel elektritööstusel Lonza Baselis (Helvetsias). See elektrolüüsi sisseseade on pildistatud joon. 25 ja 26 pealtvaates lõikes umb 1/15 na-



Joon. 25.



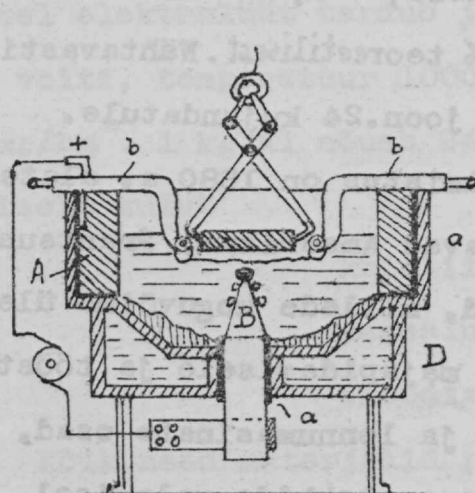
Joon. 26.

taraal suuruses. Vanni seinad koosnevad harilikust müüritusest 30 cm. paksuste seintega, 5 cm. paksuse tambitud kivisoola kihist ja tulekindlast voodrist, mis umb. 6 cm paks (pool kivi laiusel). Katood K on rauast karp, varustatud toruga tekkinud Na väljajooksmiseks, ja eraldatakse anoodi ruumist isoleeriva tsemendist vaheseinaga T, millesse on mahutatud raudtorud jahutusvee jaoks. Anood A on kokkuseatud kunstliku grafiidi plaatidest ja ripub ahju peale mahutatud raudtaltsedel, mis ühtlasi on voolu juhedeks. Anood on ümbritsetud shamotkellast, mis kuuni sulatatud soola korrani ulatab ja on kaetud grafiit kaanega, mille läbistab 10 cm K toru kloori ärajuhtimiseks. Sarnane ahi töötab paar kuud; siis tuleb vahetada sein T ja osalt ka tsirkonhapendist koosnev vooder katoodi ruumis. Et ahi ainult voo-

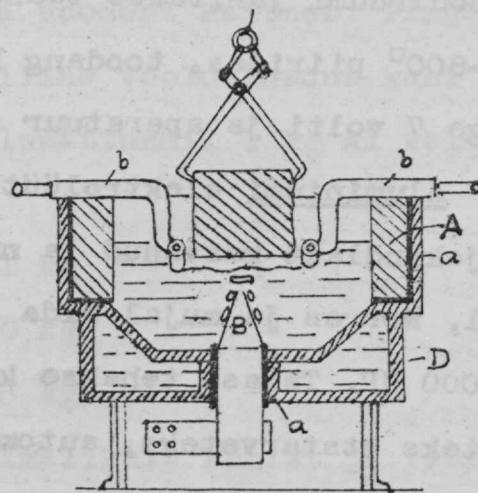
luskojusega köetakse temperatuurini $600^{\circ x}$) on tarvisminev pingega võrdlemisi kõrge, umb. 18 volti. Ahi tarvitab 1200 amp. ja annab ööpäeva jooksul 20 kg. Na, s.o. 80 % teoreetilisest hulgast; 1 kg Na peale kulutatakse aga 25 kilovatt tundi ära.

Kogu maailmas on Na aastane toodang 4000 t; peasjalikult leiab ta tarvitust Na_2O_2 ja NaCN valmistamisel, vähemal määral aziidide ja teiste orgaaniliste präparaatide jaoks.

Kaltsium valmistatakse elektrolüüsisides sula $CaCl_2$ ja CaF_2 segu malm nõus. Anoodid on soojad plaadid, seest õõnsad, veega jahutatavad, katood on raudvarras, mis sulatise vaevalt kasutub ja alaktrolüüsi ajal nõnda tõstetakse et metallilise Ca-kiht vaevalt sulatud soola pinnaga kokku puutub. Elektrolüüsi temperatuur $700-800^{\circ}$, pingega 40 volti, voolutihedus katoodil 100 amp/cm². Voolu kasukraad 75 %. Variant nimetatud Suter ja Redlichi meetodist on G. Sevard'i ja F.v. Kugelgen'i poolt ette pandud ja joon. 27 ja 28 kujutatud. Katood B läbib veega ja-



Joon. 27



Joon. 28.

x) Keedusoola sulamistemperatuur (810°) alandatakse vee ja NaF lisandusega.

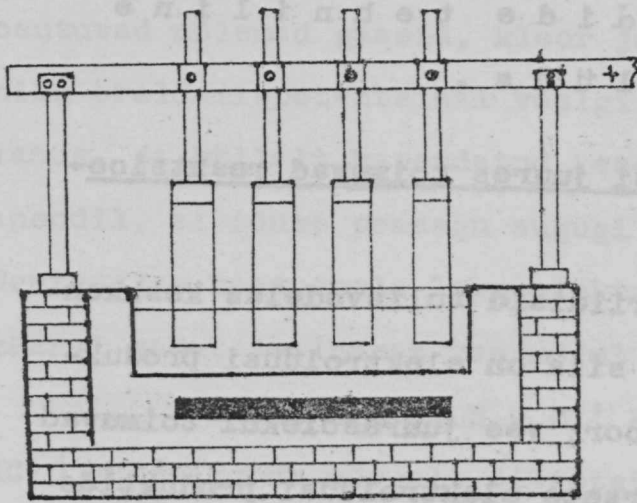
nutatud elektrolüüsainõu põhja D, söeanood A on isoleeriva kihiga a nõu seintest eraldatud. Pinnale tõusvat Ca kaitsetakse põlemise eest õõnsa jahutusrõngaga b, mille läbi voolab vesi.

Ca tarvitatakse lisandusena laagrismetallidele ja orgaanilises sünteesis.

Laiemat tarvidust leiab magneesium, eriti tema sulatised alumiiniumiga (magnaalium, elektronmetall) igasugustes konstruktsioonides ja Mg-pulber ja lint süütajana. Tehnikas tarvitusel olevad valmistusviisid ja meetodid peetakse saladuses, on ainult teada, et teoresmaterjalina tarvitatakse karnallit ($KMgCl_3$) vähese NH_4Cl lisandusega, selleks et hapendite tekkimist kõrge kuumuse juures ära hoida. Katoodiks on väljastpoolt köetav raudtiigel, anoodideks söevardad, ümbritsetud portselaantorudega, millede mööda elektrolüüsi juures tekkinud Cl välja valgub. Katoodiruumi juhitakse taandavaid gaasid; temperatuur hoitakse $750-800^{\circ}$ piirides, toodang kuni 70 % teoreetilisest. Nähtavasti on pinge 7 volti ja aparatuur sarnaneb joon.24 kujundatule.

Alumiiniumi elektrolüütiline valmistus on 1880 a. alates järjekindlalt kasvanud ja nüüd töötavad Ameerikas, Prantsusmaal, Norras ja mujal rida vabrikuid, millede koguvõime ületab 350000 HP. Temast tehakse keedunõud majapidamiseks ja tööstuslisteks otstarveteks, automobiilide ja lennumasinate osad, leiab tarvidust aluminotermias ja terasplokkide valamisel. Alumiiniumpronks, duralumiinium ja teised alumiiniumi sulatised tarvitatakse masinate konstruktsioonides.

Alumiiniumahi (joon.29) on harilikult kivimüüritusest lah-



Joon. 29.

tine kast kaetud sõega (ehk õigemini seguga, mis koosneb 80 % petrolkoksist, 8 % tõrvast, 4 % pigist, 3 % tahmast ja 5 % sauest), kuhu on sisselastud raudtala, mis negatiivse pooliga ühendatud. Vaba ruum - 2 m. pikk, 1 m. lai ja 0,5 m. sügav - täidetakse pooleni toores-

materjaliga - sulatud krioliit ($AlF_3 \cdot 3NaF$) 20 % sausalundi lisendusega; 8 sõest anoodi (põiklõige 25 x 25 cm) kastuvad elektrolüüti üsna sügavalt, nii et nende otstel jääb põhjani 6-8 cm. Kütmine (voolu soojusega) reguleeritakse nii, et vanni äärtel elektrolüüt tardub ja sellega voodert kaitseb. Pinge 6,5 volti, temperatuur 1000° , anoodiline voolutihedus kuni 1 amp/cm^2 . 1 kg Al nõuab 24 - 30 kilowattundi. 1 kg Al valmistamiseks kulub

krioliiti	0,1 kg
sausalundit	2,0 kg
anoodisütt	0,8 kg.

Kõik need materjalid peavad võimalikult ränist ja rauast vabad olema, sest hea alumiiniummetall ei tohi üle 0,2 % Si ja 0,4 % rauda sisaldada.

IV. Alkalikloriidide tehniline elektrolüüs.

§ 15. Alkalikloriidide elektrolüüsi juures toimuvad reaktsioonid.

Kui elektrolüüsida alkalikloriidisid tulisvedelas keskkonnas, s.o. ilma vee juuresolekuta, siis on elektrolüüsi produktideks ainult lehelismetall ja kloor; vee juuresolekul toimuvad rida keemilisi reaktsioone primäärsete elektrolüüsi produktide ja vee vahel ja tekivad natriumleheline ning hüpokloriit ja kloraat. Kõik need ühendused on võrdlemisi suure tähtsusega, iseäranis natriumleheline (seebikivi); viimase valmistamine keemilisel teel on praegu peasegu täielikult väljasurutud elektro-keemiliste tööstusviisidega ja selleks on rakendatud üle $\frac{1}{2}$ miljoni kilowati.

Vaatleme esialgu reaktsioone mõlemal elektroodil, oletades et elektrolüüsi produktid oma vahel ei segune, milleks näit. anoodi ruum katoodi ruumist diafragmaga eraldatud on.

Anoodi ruumis on olemas NaCl ja H_2O ning eralduvad elektrolüüsi produktid: Cl_2 ja O_2 mitmesuguses vahekorras. Et kloori elektroodi normaalpotentsiaal - 1,36 voldile võrdub, kuna neutraalses lahuses hapniku elektroodi potentsiaal ainult väärtuse -0,82 volti omab, siis paistab, nagu peaks keedusoola vesine lahus elektrolüüsil anoodi peal ainult hapnik eralduma. Kuid ülipinge tõttu on hapniku eraldamispinge palju negatiivsem mainitud elektroodi potentsiaalil, kloori eraldamispotentsiaal (platineeritud anoodil) aga võrdub tema elektroodipotentsiaalile,

nõnda et neutraalse keedusoola lahu elektrolüüsi produktina osutuvad mõlemad gaasid, kloor ja hapnik. Hapnis lahuses on hapniku eraldamispotentsiaal veelgi negatiivsem kui neutraalses lahuses, ja küllalt hapendatud keedusoola lahu elektrolüüsil, anoodil, ei tõuse peaaegu sugugi hapnikku, vaid ainult kloor. Neutraalse keedusoola lahu elektrolüüsil tekib anoodil vähesel määral vabast soolhapet vee mõjul kloori peale:



HClO on omakorda nõrgalt dissotsieeritud



ClO⁻ annab elektrolüüsil oma laengu ära ning mõjub vee peale valemi järel

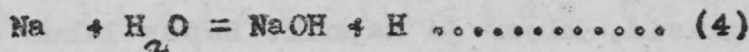


Mida kontsentreeritum keedusoola lahu, seda rohkem on temas kloori ioonideid ja seda vähem võivad temas, massimõju seaduse järel ClO⁻-ioonid tekkida ning neist valemi (3) järel vaba hapnik eralduda. Seda tõendavad ka katsed: kuna 0,3 n. NaCl lahuses üle 6 % voolust tarvitatakse vaba hapniku eraldamiseks, langeb see kaotus 3n.NaCl lahuse elektrolüüsimisel 0,1 % peale.

Viimase reaktsiooniga on seletatav ka grafiit ja sõe anoodide võrdlemisi lühikene eluiga. Nende poröösuse tõttu ei sünni hapniku eraldamine ainult pinnal, vaid ka poorides; kuna värske lahu juurdevool pooridesse on raskendatud, läheb seal lahu elektrolüüsi juures ruttu anioonide poolest vaeseks ja kasvab hapniku eraldumine, või õigemini süsihappe tekkimine, sest hapnik kulub enamasti elektroodstisniku hapendamiseks.

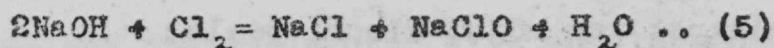
Katoodi ruumis astub vesi reaktsiooni primäärselt tekkinud

metalliga:

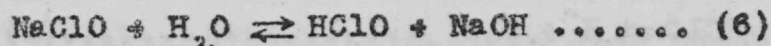


Kui kloori juurdevoolu anoodi ruumi ei ole, siis ei sünni siin mingit kõrvalreaktsiooni.

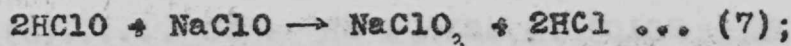
Kui aga elektrolüüsi produktid anoodilt ja katoodilt võivad, olgugi osaliselt, seguneda, siis leiab aset reaktsioon:



et HClO õige nõrk hape on (nõrgem kui söehape), siis toimub vähesel määral elektrolüüs:



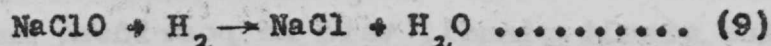
Kaheosaegse seismise juures toatemperatuuril või rutem kõrgematel temperatuuridel toimub hapu hüpokloriidi segus reaktsioon:



vaba soolhape reageerib lahus oleva hüpokloriidiga:



nii et selle soolhape varal kogu aeg tekib reaktsioonile (7) tarvisminev hüpokloorhape juurde, nii et vähese vaba hape juurdelisamisega hüpokloriit muutub peaaegu täieliselt kloraadiks. Hüpokloriidi ja kloraadi valmistamisel tuleb hoolt kanda, et keemiliselt lahus valmistatud sool mitte ei taanduks keedusoolaks katoodil elektrokeemiliselt tekkiva vesiniku mõjul:



Mullidena katoodist tõusev vesinik segab elektrolüüdi tugevasti läbi ja hoolitseb selle eest, et kogu aeg värsket hüpokloriti katoodile juurde voolaks. Et seda võimalikult ära hoida, ümbritsetakse katood diafragmaga näit. kroomhapendist; kui elektrolüüdile juurdelisada umb. 0,2 % K_2CrO_4 , siis tekib katoodi

peal elektrolüüsil pooriline kroomhapendi kiht, mis diafragma-
na töötab.

Ettetoodud reaktsioonid määravad ära terve rea tingimusi, mida tuleb silmas pidada tehnikas kloorleheliste elektrolüüsil. Kui tööstuse siht on lehelise ja kloori valmistamine, siis peab elektrolüüsi produkte, mis kummagil elektrodil tekivad, üks teisest võimalikult hästi eraldama; kui soovitakse hüpokloriiti või klorati valmistada, siis on vaja tingimusi luua, et elektrolüüsi produktid võimalikult hästi omavahel seguneks. Anoodil tekkinud vaba kloor astub selle juures katoodi juures tekkinud lehelisega reaktsiooni (5), andes hüpokloriiti; võimalikult kõrge hüpokloriidi kontsentratsioon saavutatakse neutraalse lahu elektrolüüsimisel. Kui aga soovitakse klorati valmistada, siis on ökonoomsem nõrgalt hapu lahu elektrolüüs (7), sest toimuv neutraalses või nõrgalt lehelises lahuses reaktsioon (3) nõuab rohkem elektri energiat.

§ 16. Hüpokloriidi ja kloradi valmistamine.

Normaalse keedusoola elektrolüüsil tarvisminev minimaalne pinge võrdub tekkinud elemendi EMJ:

Cl_2 | 1n. NaCl lahu | NaOH lahu | H_2
s.o. $-1,36 - 0,82 = -2,18$ voldile, kui elektrolüüs sünnib platiniseeritud plaatina elektrodide vahel; anoodil siledast platinast kloor näitab ülipinget, mis võrdub umb. $-0,55$ voldile, magnetiidi ja söe anoodil on ülipinge veelgi suurem, nii et tööstuses tarvisminev pinge ulatub veidi üle 3 voldi. Faraday

seaduse järele kulub 35,46 gr. kloori eraldamiseks 96500 coulombi ehk 26,8 amp. tundi, ehk 3 voldilise pinge juures -0,0804 kilowattundi; 1 kg Cl_2 eraldamine nõuab seega teoreetiliselt 2,26 kwt. Kuid hüpokloriidi valmistamisel saab valemil (5) järele ainult pool vaba kloori hüpokloriidina seotud (kuna teine pool keedusoolana end seob), nii et 1 kg. hüpokloriitkloori - "aktiivset" kloori - nõuab kaks korda rohkem energiat, kui ülal väljaarvestatud, s.o. 4,52 kwt. Tegelikult on aga energia-kulu suurem, nagu tabelis toodud tööstuslised andmed näitavad.

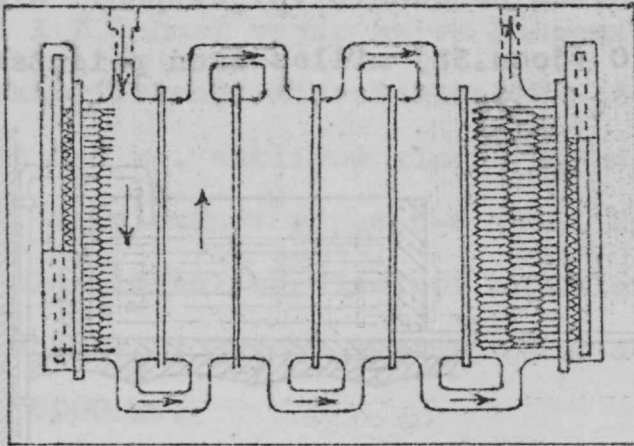
Tab. 7.

Saavutatud hüpokloriitlahu, mis sisaldab aktiiv kloori.	elektrolüüdis on keedusoola		
	10 %	12 %	15 %
	energia kulu 1 kg. aktiiv kloori kohta kwt.		
1,5%	5,65	5,46	5,29
2,5%	6,72	6,27	5,88
3,5%	10,07	8,20	7,14

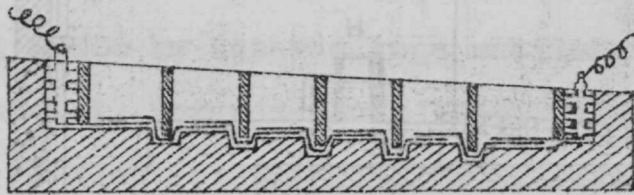
Kooskõlas teooriaga on energia kulu seda suurem, mida lahjemat lahu elektrolüüsitakse ja mida suurem on lahuse aktiivse kloori kontsentratsioon. Tuleb ka elektrolüüdi temperatuuri võimalikult madalalt hoida (igatahes alla 25°) et klorasti ei tekiks. Ka selle eest tuleb hoolitseda, et reaktsioon (3) tuntaval määral ei toimuks; seda hoiavad kõrge keedusoola kontsentratsioon elektrolüüdis ning kõrge voolutihedus anoodil. Tehnikas on tarvilisel kolme liiki elektrolüütilisi aparate hüpokloriidi valmistamiseks: 1) platinaelektroodidega, 2) platinaanoodiga ja grafiitkatoodiga ja 3) grafiit- ehk söeelektroodidega. Näituseks

olgu toodud sisseseade kirjeldus Kellner-Siemensipatentide järelle, milles elektrolüüs platinaelektroodide vahel toimub.

Elektrolüüsi nõu on valmistatud liivakivist; tema on jaotatud üksikutesse astmelistesse osadesse vertikaalsete klaasplaatide

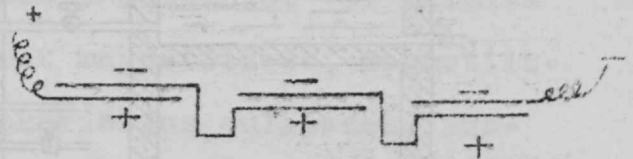


Joon. 31.



Joon. 30.

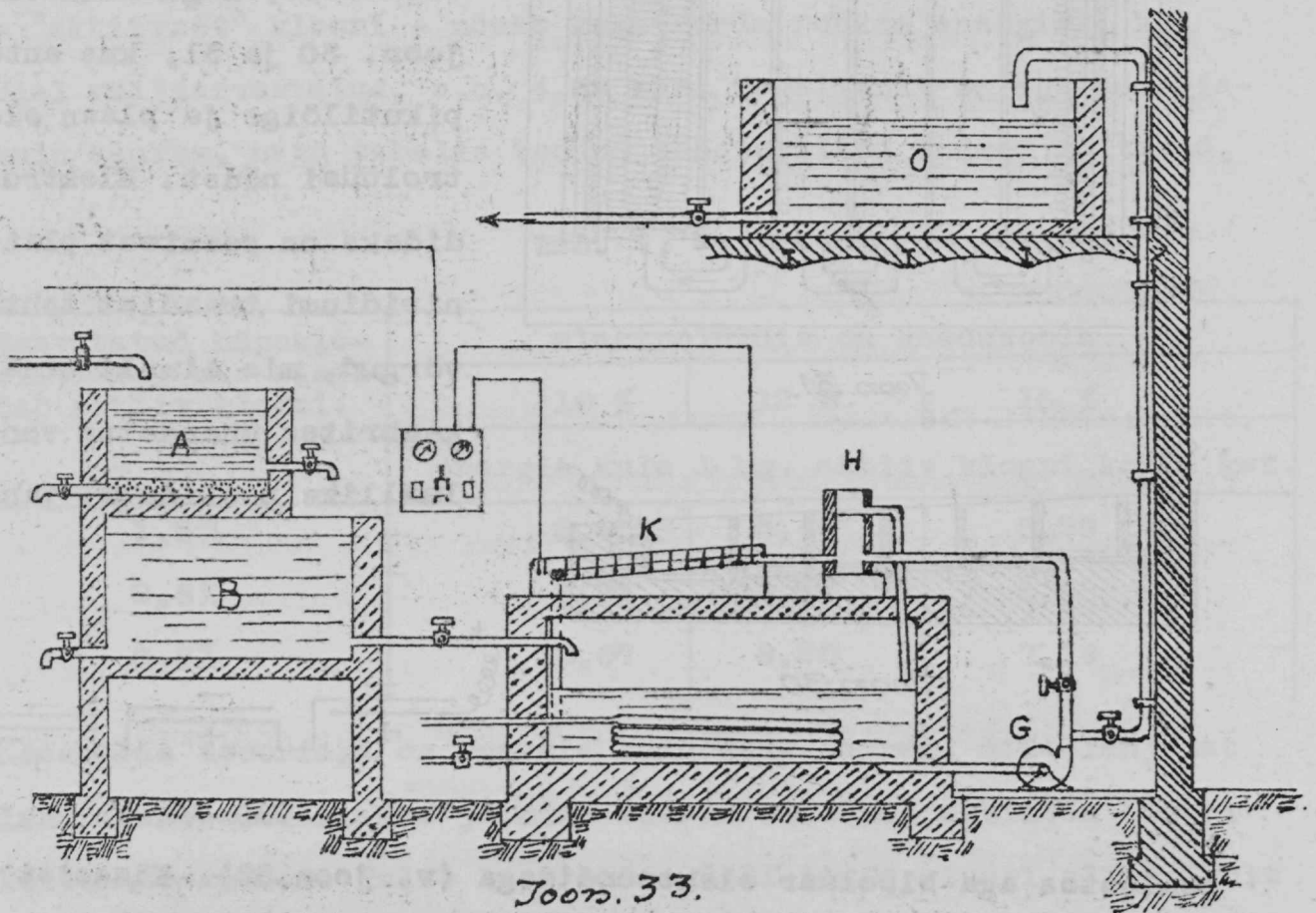
abil, mis käivad seintele ning põhja väljalõigatud soontesse, nagu näidatud joon. 30 ja 31, kus antud pikutilõige ja plaan elektrolüüsi nõust. Elektroodideks on peentest platiniridiumi traadist tehtud võrgud, mis ainult otsakambrites ühendatud vooluallika poolidega, vahe-



Joon. 32.

pealsetes aga bipolaar elektroodidega (v. joon.32). Klaasist vahesein ei ulata kuni elektrolüüsi nõu põhjani, vaid on jäetud kitsas pilu ühe bipolaarelektroodi läbijuhtimiseks. Nii osutub iga klaasplaatidega piiratud osa nõust üksiku elektrolüüsi nõuna; kui elektrolüüs nõuab näit. 5 volti, siis tuleb joon. 30 ja 31 näidatud nõu külge rakendada pingevahet 30 volti. Anoodi ja katoodi võrgu vahele on põigiti nõud üksikud klaasribad pai-

gutatud otsetühenduste ärahoidmiseks. Elektrolüüdina tarvitatakse 15 % keedusoola lahus; tema voolab läbi elektrolüüsi nõu, astudes üksikutesse kambritesse rennide kaudu, mis liivakivis väljalõigatud. Elektrolüüdi jahutamine sünnib väljastpool elektrolüüsi nõud tsementanumas C (joon.33) millesse on paigutatud



Joon. 33.

läbivoolava külma vee jaoks tina jahutustorud; sellest anumast voolab elektrolüüt läbi ja jahtub; ta tõstetakse siis pumba G abil elektrolüüsi nõusse K, voolab sealt läbi, astub jahutusnõusse jne., kuni lahus tarvilik hüpokloriitkontsentratsioon kätte on saadud. Joon. 33 on näidatud ühe tööstussiseseade lõige, A on nõu keedusoola lahustamiseks, B settimise nõu soola-

lahule, H nivoo nõu ja O reservuaar valmistatud hüpokloriidi lahu jaoks. Hüpokloriidi kontsentratsioon lahus ripub ära lahu otstarbest; kuna puuvilla kiude pleekimiseks aitab juba 0,2 % aktiivse kloori sisaldavusest, läheb tselluloose pleekimisel kuni 1 % lahusi vaja, harva kangemaid (näit. paberitööstusel). Hüpokloriitlahu, mis sisaldab 2-2,5 % aktiivset kloori, nõuab 6 kw tõe kg. aktiivse kloori kohta; voolutihedus on umb. 35 amp., tarvisminev pinge 5-6 volti kambri kohta. Elektrolüütilisel pleekimisel tarvisminev hüpokloriitlahu valmistatakse tarviskohtadel; praegu töötavad üle 300 sisseseade jõutarvitusega umb. 6000 kw.

Kloraatide valmistus sünnib praegusel ajal peaaesjalikult elektrolüütilisel teel; kümnekond vabrikuid, jõutarvitusega kuni 30000 kw katavad kogu maailma tarvituse, umb. 15000 t. kloraatsi, peaaesjalikult $KClO_3$, tuletikkude ja süütaajate jaoks.

Elektrolüüsi nõud on lahtised kastid betoonist või malmist tsement voodriga, anoodid enamalt jaolt magnetiidist. Magnetitvardad valmistatakse rauahapendit elektriühjus sulatades, kusjuures tema magneetiliseks rauahapendiks üle läheb ($3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO$), valatakse tsilindrilistesse vormidesse; osalt tardunud varras võetakse vormist välja, valatakse varda keskel olev sula magnetiit välja, nõnda et katseklaasi sarnano elektrod järelle jääb, mille õõnsus vasetakse ring vase kihile vase juhe kinnitatakse ülesseatud anoodide lähedusse (kuigi kauguses mitte alla 20 mm) on mahutatud vertikaalsed katoodid vasest või niklist, harva malmist. Elektrolüüt on 25 % KCl-lahu, mis 0,2 % K_2CrO_4 sisaldab ja aegajalt sool nappaga hapustatakse

(kui soovitakse elektrolüüsi hapus keskkonnas läbi viia). Anoodiline voolutihedus 50 amp., elektrolüüt soojeneb Joule-soojuse varal kuni $70-75^{\circ}$, temperatuuri reguleeritakse, valides vastavat lahu hulka. Elektrolüüsi jätkatakse, kuni lahu peaaegu Bertholet soolaga küllastatud on, siis lastakse kristallisatsiooninõudesse, kus sool jahtudes kristalliseerub; tema lahule lisatakse tarvilisel määral KCl juurde ja tekkinud lahu pumpatakse uuesti elektrolüüsi nõusse. Pinge võrdub 15 voldile, 1 kg. $KClO_3$ nõuab hapus lahuses keskmiselt 7,5 kwt, kuna teoreetiliselt selleks 5,9 kwt läheb.

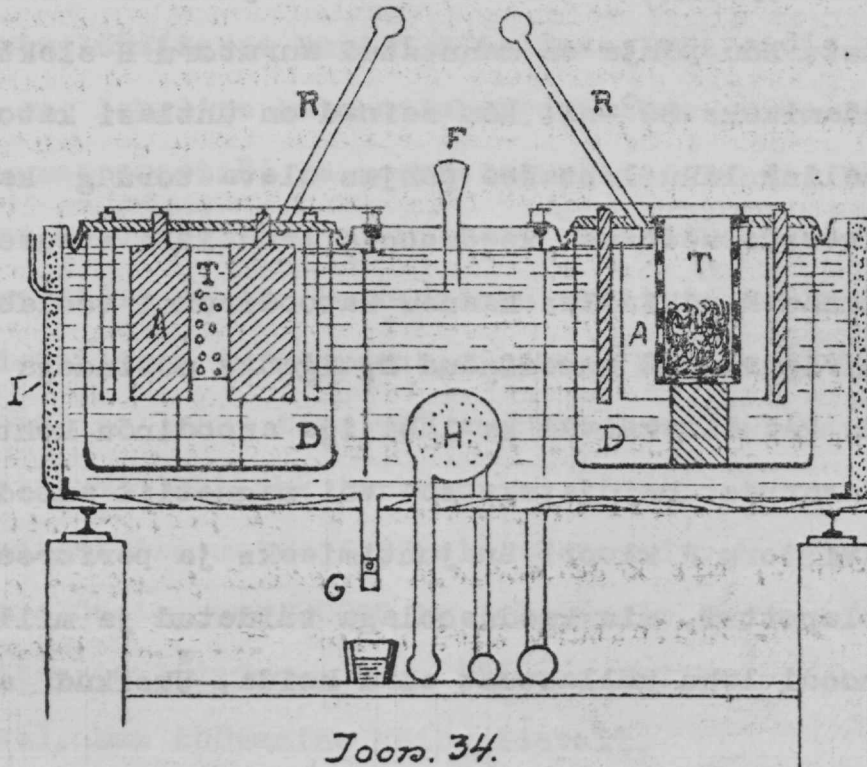
§ 17. E l e k t r o l ü ü t i l i n e s e e b i k i v i j a k l o o r .

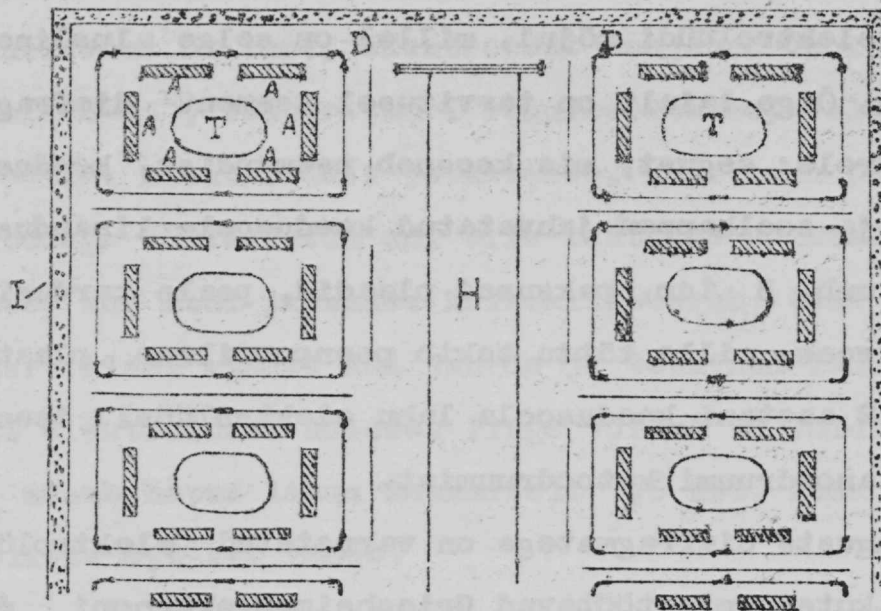
Peaülesanne keedusoola lahude elektrolüüserimisel, kui soovitakse saada võimalikult puhtaid lehelise lahusid (ning kloori) seisab anoodi ning katoodi produktide võimalikult täielikul isoleerimisel üksteisest. Tehnikas jõutakse sellele sihile kahel teel: 1) kindla või vedela elektrolüüti läbilaskva vaheseinaga eraldatakse katoodiruum anoodiruumist ja sellega sekundärselt elektrolüüsil tekivad katoodi produktid anoodi omadest (diafragmametoodid) ja 2) primärselt elektrolüüsi juures tekivad lehelismetall lahustatakse ära vedelas katoodis (elavhõbedas või sula tinas) sulatisena, millest ta teises ruumis vee mõjutamisel vabaneb lehelise näol (sulatisete meetod).

Diafragma materjalina aparaatides, mis töötavad kindla diafragnaga, on ettepanud ehitusmaterjalid aluslise iseloomuga, näit. tsement, asbest, segu põletatud lubjast ja magneesiumist, koguni seep. Poorilised nõud põletatud savist (portse-

lanist) ei kõlba, sest need on hapu iseloomuga ja hävinevad ruttu elektrolüüdi mõjul, millel on selge alusline reaktsioon. Õige laialt on tarvitusel tsement diafragmad Breueri järele: segust, mis koosneb tsemendist, keedusoola lahust ja soolhappesi jahvatatud keedusoola lisandusega valatakse umb. 5 1cm. paksused plaadid, peale tardumist leotatakse nad vees, mille tõttu tekib peenpooriline plaat mis võib kuni 2 aastani keedusoola lahu elektrolüüsil teenida, eraldades anoodruumi katoodruumist.

Niisuguste diafragmatega on varustatud elektrolüüsi nõud vabrikutes, mis töötavad Griesheim-Elektrooni diafragma meetodi järele; elektrolüüsi nõu kujutatud põiklõikes joon. 34 ja plaanis joon. 35 peal, on raudkast

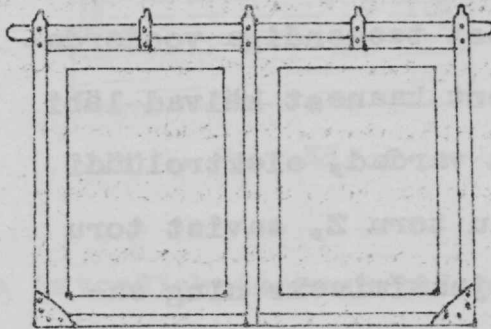




Joona 35.

mõõtudega 4,8m×3,3×1m., ümbritsetud soojusisolatsiooniga I kiiselgurist. Nõu põhja on mahutatud aurutoru H elektro-
lüüdi soojendamiseks 80°-ni. Nõu seinad on ühtlasi katoodid, tekkinud leheline lahu lastakse põhjas oleva toru g kaudu
välja, kuna värske neutraal keedusoola lahu läbi avause F
elektrolüüsi nõu hapekindlas kaanes katoodiruumi voolab. Selle
kaane küljes ripuvad 12 anoodinõud D, igauks mõõtudega
1100×750×800; kaanest käivad ka läbi iga anoodinõu kohta 6
(või rohkem) varrast hoidjateks sõe või magnetiit anoodplaa-
tidele A, savi toru R kloori ärajuhkimiseks ja perforeeritud
seintega soolapott T, mis keedusoolaga täidetud ja mille ots-
tarve on, anoodi lahu küllastust alal hoida. Üksikud anoodi-

nõud seisavad koos raudlattidest kokkuneeditud sõrestikust; põhi on valmistatud raudplaadist, mis on kaetud mõlemist küljest tsemendiga; nõu külgedel on sõrestiku sisse pandud dia-



Joon. 36.

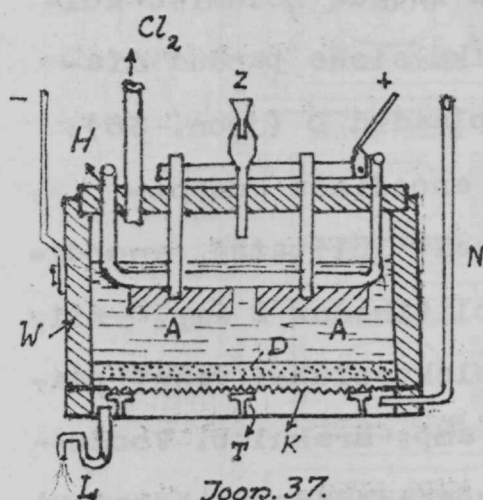
fragma plaadid D (joon. 36).

Kõik 12 anoodinõu on paralleelselt lülitatud, anoodiline voolitihedus 2 amp. nii, et iga elektrolüüsi vanni peale 2500 amp. ärakulub. Voolupinge (sõeanoodidega töötades) on umb. 3,6 volti, magnetit-anoodidega 4 volti; katoodiruumi juhitava 15% keedusoola

lahu elektrolüüsitakse kuni 1/3 keedusoolast natriumleheliseks muudetud on; leheline katoodilahu juhatakse aurutamiskateldesse ("vakuumapparaati") ja koondatud katoodilahust kristalliseeritakse keedusool välja, millest vähese keedusoola juurdelisamisega jälle värsket katoodilahu valmistatakse. Emalahu on peale kristalliseerimist peaaegu puhas, kuid õige lahjendatud natriumlehelise lahu; tema väljaaurutamisel valmistatakse kange söötnatriumi lahu ehk tarbekorral kindel söötnatrium. Griesheimi perioodilise meetodi järelle töötavad vabrikud tarvitaavad elektrolüüsiks umb 20000 kw.; laiemalt on tarvitusel meetod horizontaalidiafragnetega Siemens-Billiteri järelle (35000 kw.), kus töötamine käib pidevalt.

Diafragma seisab koos raudvõrgust K (skemaatiline

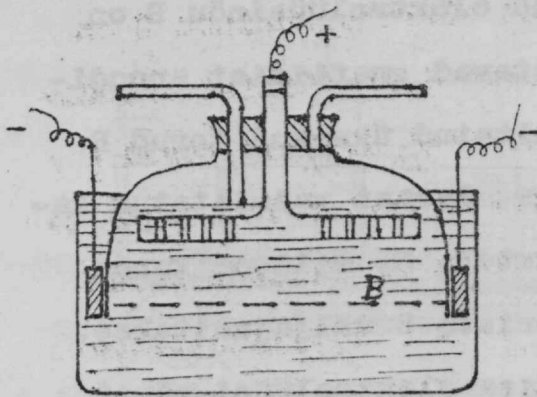
joon. 37), kaetud asbesträtikuga, mis kannab paksu korra D



mingisugusest peenteralisest ja kloori lahu mõju all mitte kannatavast materjalist, näit. BaSO_4 . Elektrolüüsi nõu W on rauast, küljed on seest tsemendiga vooderdatud; tsement kaanest käivad läbi anoodide A vardad, elektrolüüdi juurdevoolu toru Z, savist toru kloori ärajahutamiseks ning samast materjalist valmistatud küt-

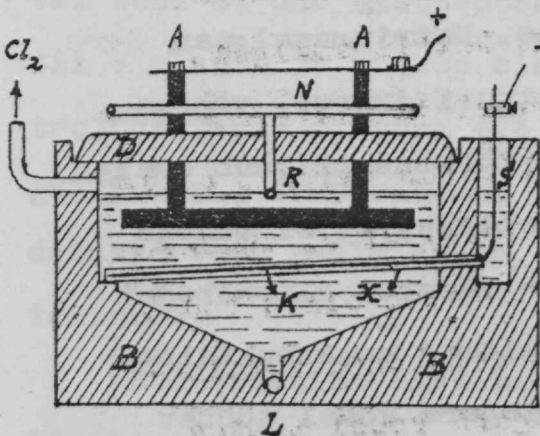
tetorud H. Leheline lahu jookseb läbi diafragma nõu raudpõhjalale ja sealt tilgub sifooni L kaudu koguja anumatesse. Diafragma toetub taladele T, katoodi ruumist juhitakse vesinik toru N kaudu välja. Värsket elektrolüüti lastakse niisuguse kiirusega elektrolüüsi nõusse jooksta, et leheline lahu kunagi ei tõuseks anoodideni. Elektrolüüdi temperatuur hoitakse 85 ja 90° vahel, anoodiline voolutihedus 4,6 amp., tarvisminev pinge on 3,4-3,5 volti. Väljavoolav katoodilahu sisaldab keskmiselt 14% söötnatriumi ja vabastatakse keedusoolast kristalliseerimise teel.

Kuna eelnimetatud apparaadid töötavad kõva diafraggaga, on tehnikas, kuid ainult vähemal määral, tarvitusel ka vedel diafragma. Kui keedusoola elektrolüüsi läbiviia joon 38 kujundatud nõus, siis katoodilahu langeb elektrolüüsi ajal põhja,

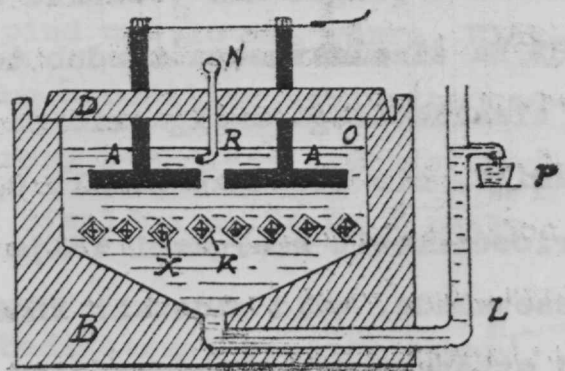


Joon. 38.

sest tema erikaal on suurem, kui anoodi lahu oma; tema kokkupuutumise pind anoodilahuga asub teatud aja pärast horisondil B; see pind hoiab oma asetust alal, kui hoolt kanda, et tarvilisel määral anoodruumi värske elektrolüüt juurdevoolab ja katoodi ruumist leheline lahu väljavoolab. Anood- ja katoodilahude neutraalses kokkupuutumise kihis tekib teatud määral hüpokloriit; see kiht ongi käesolevas aparatis vedel diafragma anoodi ja katoodi lahu vahel ja mida vähem liikumist on selles kihis, seda paremini täidab ta oma otstarvet diafragmana. Vaatamata oma lihtsusele on mainitud "kellametood" võrdlemisi vähe tarvitusel (4000 kw.). Üksikute aparaatide hulgast olgu nimetatud Billiteri kellaaparaat, mis skemaatiliselt joonistatud pikuti ja põiklõikes Joon. 39 ja 40.



Joon. 39.

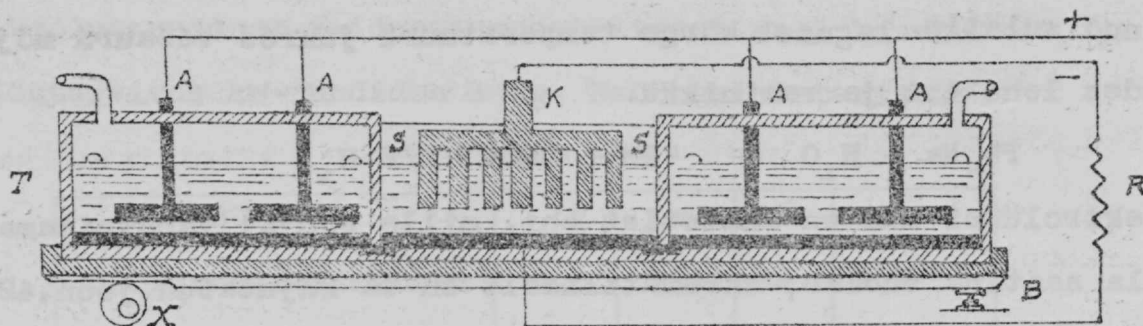


Joon. 40.

Lehtrikujuline tsemendist valmistatud elektrolüüsinõu B on kaetud tsemendikaanega D, mida läbistavad grafiidist anoodivardad A ning toiteterustikol N kinnitatud üksikud torud R värskes elektrolüüdi juurdevoolamiseks. Rauast valmistatud katoodeid K on ümbritsetud asbestvoolikutega X, millede kaudu katoodidel tekkiv vesinik kõrvalkambrisse S väljajuhitakse. Toru L kaudu voolab katoodilahu alatas elektrolüüsi nõust välja kogujasse P, kust ta astub kristalliseerijasse ja aurutajasse lõpulikuks puhastamiseks. Tarviaminev pinge on 3,1 volti, anoodiline voolutihedus 3,5 amp., temperatuur 85° ümber, katoodi lahu sisaldab kuni 13% NaOH. Praegu töötavad kellametoodi järgi ainult üksikud vabrikud.

Ka sulatismetoodide tarvitamine on ilmasõjast saadik lühenud ja praegu töötavad sisseseaded ei kuluta üle 10000kw. Nende metoodide järele on võimalik primäärsest elektrolüüsil tekkiva natriummetalli sulatiseks kättesaada, sest vedelal katoodil (Hg või sula Pb), milles natrium lahustub, on niivõrd kõrge vesiniku ülipinget, et natriumi eraldamine nõuab väiksemat pinget kui vesiniku eraldamine. Natriumamalgam 2,8% Na sisaldavusega tardub toatemperatuuri juures, vähema Na sisaldavusega amalgaamid on vedelad; tööstus piirdub amalgaamiga, mis sisaldab ainult 0,2% Na, selleks, et ei tuleks perioodiliselt amalgaami välja valada ja värsket elavhõbedat sissevalada, vaid pidevalt töötada, on mitmed konstruktsioonid ette pandud, milledest olgu toodud Niagara kosel töötav

Kastneri oma (skeematiiline joon.41). Kildkivist elektrolüüti-

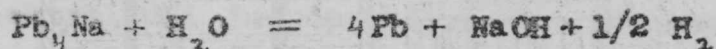


Joon. 41.

si nõu T, mõõtudega 1220x1220x150 on kolme kambrisse jaotatud vaheseinte S abil, mis mitte nõu põhjani ei ulata, vaid 1,6mm. laiusse pilu jätavad. Kahte äärmiste kambrisse on grafiitanoodid nii asetatud, et kaugus nende alumiste pindade ja elavhõbeda amalgaami vahel ei ületaks 16mm. Keskmine kamber on täidetud veega, millele amalgaam oma natriumi NaOH näol äraannab, ülemines elavhõbedaks. Amalgaami voolamine keskmisse kambris ja elavhõbeda voolamine äärmistesse kambridesse sünnib nõu kiigutamise tagajärjel, milleks nõu on asetatud ühe otsaga tiirlevale ekstsenterrattale X, kuna teine lasub paigal seisval toel B. Ühe ekstsenterratta tiiru jooksul - näit. 1 minutil - alaneb ja tõuseb elavhõbeda pind umb. 10 mm. võrra. Elektrolüüsitakse pingega 4,3 volti ning anoodilise voolutihedusega 12 amp., temperatuuri 40° C juures, keskmises kambris uuendatakse vett peale selle, kui NaOH sisaldus on 24-25 % peale tõusnud.

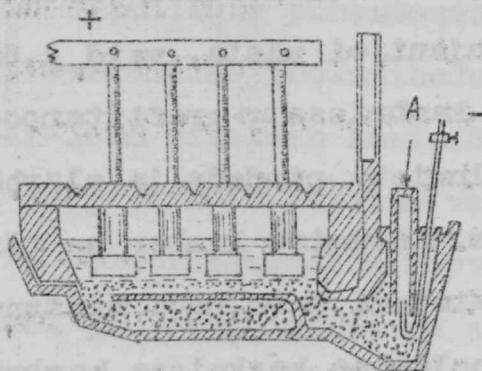
Sula soatina tarvitati elavhõbeda asemel vendade Acker'ite poolt ettepanud meetodil. Meetod seisab sula keedusoola

elektrolüüsis grafiit anoodide ja sula seatina katoodi vahel. Elektrolüüsi juures lahustab sula seatina umb. 4% Na, ja tekkinud sulatis laguneb kõrge temperatuuri juures veeauru mõjul, andes lehelist ja vesinikku:



Elektrolüüsi nõu on shamotist ahi, mille põhjal vahetpidamata sula seatina voolab; skeematiselt on ta kujutatud joon.42

pikuti lõikes. Ahi on kaetud kaanega, mida läbistavad grafiit-



Joon. 42.

anoodid, ulatades peaaegu seatina kihini - vahe on ainult 25mm. Äärmiselt kõrge anoodiline voolutihedus - 290 amp. - on valitud selleks, et voolusoojusest jatkuks ahjus keedusoola sulamistemperatuuri alalhoidmiseks, milleks tuli tarvitada pinget 6-7 volti. Seatina-natriumi su-

latis satub ahju alumisse ossa ja sealt saab veeauru voolu survele edasitoimetatud kambrisse A, kust temast natriumlehelis ning puhas seatina tekivad. Seatina voolab ahju tagasi, temast tekib natrium-seatina sulatis, viimane satub jälle kambrisse A, jätab seal veeauru mõjutamisel oma natriumi sula natriumlehelise korrana, ja nii voolab piiratud sula seatina hulk ahjus ringi, andes otse veeta natriumlehelist.

On raske ütelda, missugune kirjeldatud süsteemidest parim on. Kõikidel on oma puudused ja paremused; kuidas nad end ta-

suvad majandusliselt on näha järgmisest tabelist, kus V tähendab pinget, n - tekkinud NaOH - lahu normaalsust, % - katoodilist voolutarvidust %-ides teoreetilisest voolukasutusest, ja I - jõutarvitus kw-tundides 1 kg. NaOH valmistamiseks.

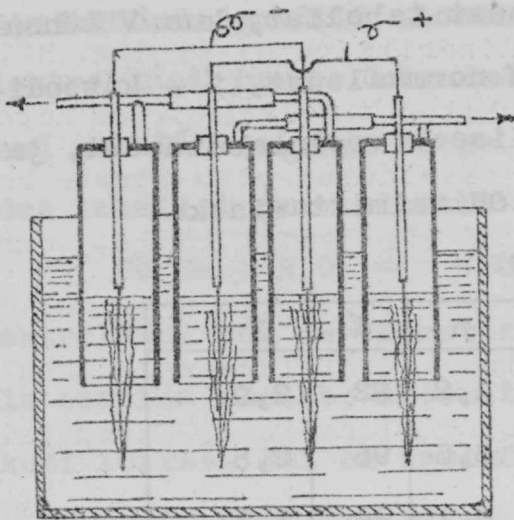
Tab. 8.

Süsteem	V	n	%	I
Griesheim-Elektron	3,6	1,2	82	2,9
Siemens-Billiter	3,5	3,5	95	2,5
Billiter (kella-aparaat)	3,1	3,1	94	2,2
Gastner	4,3	7,5	90	3,2
Vennad Acker	6,5	53	93	5,0

V. TEISE JÄRGU ELEKTROKEEMILISED TÖÖSTUSED.

§ 18 Gaaside elektrokeemiline valmistamine.

Tehnikas laialt tarvitusel olevat vesinikku ja hapnikku võib kasuga valmistada veest elektrolüütiliselt seal, kus elektri energia küllalt odav. Üks lihtsamatest aparatuuridest vee elektrolüüsiks on ettepannud Siemens-Schuckerti poolt (joon. 43), mis töötab ilma diafragmata. Elektrolüüsi anumasse on mahutatud mitu neljakandilist rauast kella, millefesse rauast valmistatud elektroodid isoleeritult nii on ülesseatud, et nad kellade alumisest osast välja ulatavad. Elektrolüüdiks tarvitatakse täitsa kloorivabast 10% natriumlehelise lahu, pinge ei ulata üle 2,8-3,2 voldi, temperatuur 60-70^o, 1 m³ vesinikku ja 0,5 m³ hapnikku nõuavad 6-7 kw. Elektrolüütilised gaasid

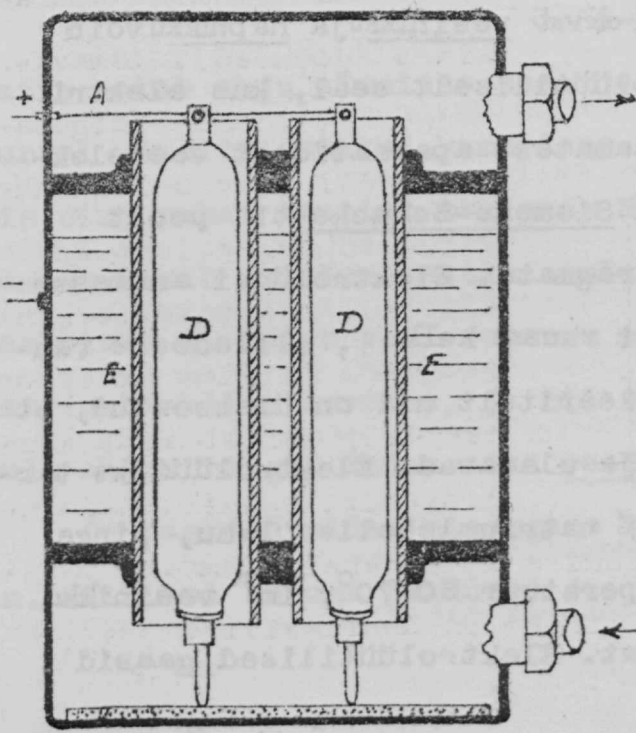


Joon. 43.

ei ole täitsa puhtad: hapnikus on kuni 1 % vesiniku ja vesinikus kuni 3% hapniku, kuid tehniliseks otstarbeks on nii väikesel määral kõrvalaineid lubatud.

Kuna vesinik ja hapnik ainult erakordsetel tingimistel elektrolüütiliselt valmistatakse, on elektriline tee ainuke ne osooni valmistamiseks tehni-

lises mõõdus. Osoon - O_3 - on värvitu gaas iseäranise lõhnaga, kergesti lagunev, ülemines hapnikuks; sellepärast on tema alalhoidmine võimatu, rääkimata tema transporteerimisest (näit. komprimeeritult teraspudelites); osooni peab tarvituskohtadel valmistatama, mis kergesti sünnib elektri abil helkkiirgamise mõjul, näit. Siemensi osoonatoris (joon.44). Osoonator koosneb

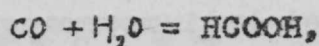


Joon. 44.

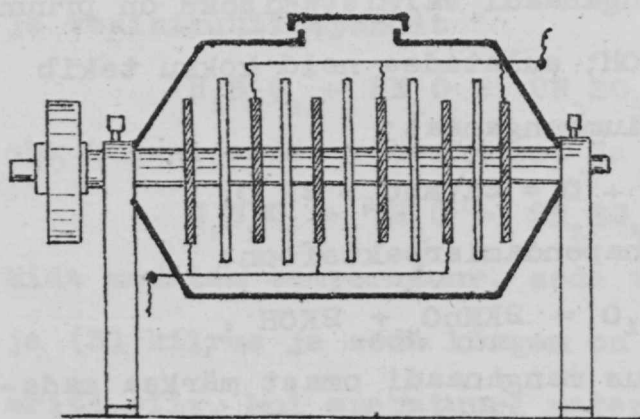
kildkiviga kaetud metall nõudest D, ühendatud traadiga A ühe induktori või kõrgepinge transformatori pooliga. Teine pool on ühendatud veega, mis jahutab seestpoolt kildkiviga kaetud klaastailindreid E, mis omakord ümbritsevad nõusi D, nii et mõlema vahel õige kitsas vaba ruum

järele jääb. Kui pingevahet küllalt suur on - vähemalt 8000 volti - siis tekib metall ja klaas tsilindrite vahel sinine helkkiirgamine; sellest vaheruumist läbijuhitud õhk (või-parem hapnik) on tekkinud osooniga segatud, mille sisalduvus võib tõusta kuni 2 gr. kantmeetris. Energia tarvituse on võrdlemisi kõrge, umb. 1 kw. 40 gr. O₃ kohta. Osoon leiab tarvitust kiuainetes, õlide, tubaka tärklise jne. pleekimises ning vee, toiduainete, õhu jne. steriliseerimiseks (veevärgid Pariisis, Florentsis, Chemnitsis ja mujal).

Vaikse laengu tühjendamisel toimuvad üldse ühendavad protsessid, mitte lõhkuvad, nagu harilikul elektrolüüsil. Kui osoonatorist näit. läbijuhtida lämmastiku ja vesiniku segu, siis tekib teatud määral ammoniaki (Berthelot 1861 a.), söehapendi ja veeauru segu annavad sipelghappe



kergemad määrdeõlid muutuvad raskemateks jne. Viimane protsess viiakse tööstuslikult läbi n.n. voltoolõli valmistamise aparaa-



Joon. 45

tides (joon.45). Lamava-tesse kateldesse paigutatakse õli ja vesinik vähendatud rõhumise (umb.1/2 atm) all ja soojendatakse kuni 80-100°. Tiirlev horisontaaltelg kannab rida alumiiniumist valmistatud ket-

taid, millede pinnalt õli tiirlemise ajal vahetpidamata mahajookseb. Helkkiirgamise sünnitamiseks on ühefaasiline keerleva

voolu generator ettenähtud.

Analoogilist mõju, kui vaikselt laengu tühjendamine, kutsuvad ultraviolettkiirgamine välja, näit. ultraviolettlambi põlemisel tekib ümbritsevas õhus tuntaval määral osooni (joogivee steriliseerimine ultraviolettlampide abil), nii et nähtavasti rõõlemil protsessil on tegemist fotokeemiliste nähtustega.

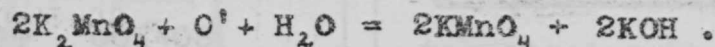
§ 19. E l e k t r o l ü ü t i l i n e h a p e n d a - m i n e .

Hapnik, nagu teada, hapendab energiliselt in statu nascenti; töötades vesises lahuses ei ole vaja juurdelisada hapnikku eralduvat ainet, vaid aitab, kui seda lahu elektrolüüsida ja hoolt kanda, et hapendatav aine küllaldaselt määral anoodi juurde voolaks. Elektrolüütiline hapendamine on tarvitusel kaliummanganaadi hapendamisel kaliumpermanganaadiks ja on peaaegu täiesti välja surunud teised viisid selle tähtsa soola valmistamiseks.

Töoresainena kaliumpermanganaadi valmistamiseks on pruunikiivi MnO_2 ja kaliuhleheline KOH; sulatades neid kokku tekib õhu kões roheline sool - kaliummanganaat:



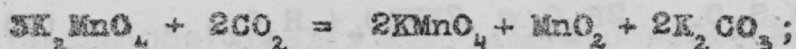
anoodiruumis stännib järgmine hapendamisreaktsioon:



Kuna hüpermanganaadi lahustuvus manganaadi omast märksa madalam, siis kristalliseerub esimene koondatud manganaadi lahude elektrolüüsil suuremal hulgal anoodiruumis välja, kust aeg ajalt eemaldatakse. Tehnikas tarvitusel olev aparaat ja töötamisviis peetakse saladuses. Nagu kuulda, on elektroodid rau-

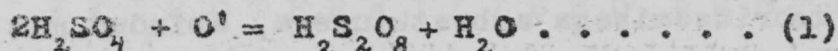
ast, diafragmad tsemendist või asbestist, elektrolüüt umb. 10% kaliumlehelise lahu, milles lahustatud pruunkivi pinge 3 volti, anoodiline voolutihedus 5 amp., temperatuur 60°C; 1 kg. permanganaadi valmistamiseks kulub 0,7 kwt. Elektrolüütiline meetod on lihtsam puhtkeemilisest meetodist, näit.

CO₂ abil:

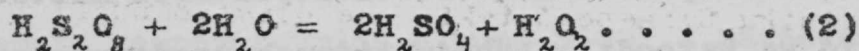


peale selle on ta kasulikum, sest ei tule 1/3 manganaadi lagunemist pruunkiviks ja 2/3 võetud kalli kaliumlehelise maunmist odavaks potaseks.

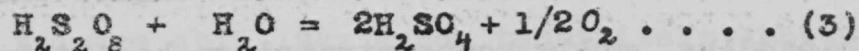
Teise hapendamise näitena toome siin üleväävlihape ning tema soolade valmistuse. Elektrolüüsis keskmise kangusega väävlihapet (erikaal 1,3-1,5) platina elektroodide vahel, toimub anoodi ruumis teatud määral hapendamine



Tekkinud üliväävelhape ei ole püsiv, vaid laguneb seismisel, iseäranis kõrgendatud temperatuuri juures, andes väävelhapet ja vesinikuülihapendit

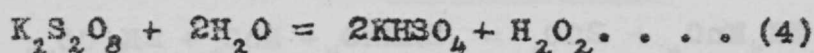


ehk koguni andes väävelhapet ja hapnikk



Mida madalam temperatuur, seda vaiksem on reaktsioonide (2) ja (3) kiirus ja seda kõrgem on (anoodilise) voolu kasukraa, eriti siis, kui aparatuuri materjal ei lahustu sugugi väävlihapes, sest raskete metallide ioonid kiirendavad üliväävlihappe lagunemist vormeli (3) järele. Siiski on kasukraad piiratud ja tõuseb 80% väävlihape lahus 100 amp. anoodilise voolutiheduse juures.

duse juures ainult kuni 78% teooriast. Paremaid saake annab ülivävelhape ammoniumi ja kaliumi soolade valmistus, sest viimased on elektrolüüdis vähe lahustuvad, langevad põhja ja selle tõttu suuremalt jaolt ei kannata reaktsioonide (2) ja (3) all. Tähtis tehnikas ja arstirohuna vesinikuülihapend valmistatakse ülivävelhapu kaliumist destilleerimise teel, valemi (4) järele:



Nii valmistatakse tööstusliselt 1 kw-tunniga 90 gr. H_2O_2 20%-list lahu, anoodilise voolutiheduse juures 20 amp. Diafragma on savist või portsellanist - tsement ei ole vastupidav hapus elektrolüüdis oma aluslise iseloomu pärast. Diafragma tarvitamisel tööseb pinge kuni 8 voldini, ilma diafragmata nõuab ülivävelhape soolade valmistamine ainult 6 volti; katoodiline taandamine hoidakse ära 0,2% kaliumkromaadi juurdelisamisega elektrolüüdile, või katoodi ümbritsemisega asbestkiudega, abinõud mis meil juba tuttavad kloorileheliste elektrolüüsilt (1kg.64 ja 70).

§ 20. E l e k t r o l ü ü t i l i n e t a a n d a m i n e.

Vesiniku ülihapend tekib vee elektrolüüsil mitte ainult anoodil, vaid ka katoodil. Läbijuhtides katoodiruumist õhuvoolu võib tähele panna, et katoodiliselt eralduv ühineb õhuhaprikuga vesinikuülihapendiks, mille kontsentratsioon harilikudel tingimistel võib tõusta vees kuni 0,2%. Veel kõrgemini, kuni 1%, võib H_2O kontsentratsioon vees tõusta, kui elektrolüüdist läbi puhuda puhasst hapnikku ja katoodina tarvitada amalgameeritud hõbeda või vaskvõrku. Säärased lahjad lahud ei leia tehnikas tarvitust, kuid need võivad natriumperboraadi - $NaBO_2 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$ - valmistamiseks teenida, mis vees õige vähe lahustuv on. Elektro-

lühidiks tarvitatakse lahja glaubersoola lahu, millele on boorhapet juurdelisatud; katoodiline voolutihedus on 0,3 amp., temperatuur 10°C; 1 kg. H_2O_2 saamiseks perboraadi näol läheb umb. 3 kwt elektri energiat tarvis. Vabat H_2O_2 saab kergesti perboraadist kätte, destilleerides selle soola lahu väävelhapes. Orgaanilised ained, nii palju kui teada ei taandata tehnikas praegusel ajal elektrolüütiliselt, aga laboratoorses praktikas on see töötamisviis laialt tarvitusel. Elektrolüütilise vesiniku taandav mõju ripub katoodi materjalist ära; mida kõrgemat ülipinget näitab vesinik oma eraldumisel metalli pinnal, seda kõrgem on tema rõhumine ja seda kõrgem on tema taandav mõju. Sellega on ka seletatav, et mõned ained, mis elektrolüüsil platina katoodil ei muutu, kergesti taanduvad näit. elavhõbeda katoodil.

VI. ELEKTROTERMILISED PROTSESSID.

§ 21. Soojendamise elektriga.

Tehnikas kasutatakse suuremal määral jõuallikana põlemisprotsesse, mille juures saavutatud temperatuur kuni 1600° ulatab; kõrgemate temperatuuride - kuni 3500° - kättesaamiseks tarvitatakse soojusallikana elektrilist soojendamist (Joule soojast). Viimase abil läks korda tehniliselt läbiviia mõned reaktsioonid, mis tarvismineva kõrge temperatuuri tõttu enne olid läbiviidavad ainult laboratoorses mõõdus, näit. protsessid kaltsiumkarbiidi, karborundumi, sünteetilise salpeetrihappe valmistamiseks. Kuid äärmiselt kõrge temperatuuri sünnitamise ega ei piirdu elektrilise soojendamise rakendus tehnikas. Mõnel juhul on elektriline soojendamine majandusliselt kasulikam

(odava veejõu tarvitamisel) kui soojuse sünnitamine kõrge väärtuslise ja kaugelt juurdeveetava küttesaine abil. Reaktsiooni nõude kütmine ei sünni väljapoolt, nagu see harilikult tehakse küttesainete tarvitusel, vaid elektriline soojendamise sünnib reaktsiooni nõudes, ja sellega väheneb ka soojuse kaotus (juh-tivuse ja kiirgamise läbi) ning nõude kulumine.

Elektri abil võidetud soojuse hulk võrdub Joule seaduse järele (alalise voolu puhul)

$$Q = 0,239 \cdot i^2 \cdot r \cdot t = 0,239 \cdot e \cdot i \cdot t \dots (1)$$

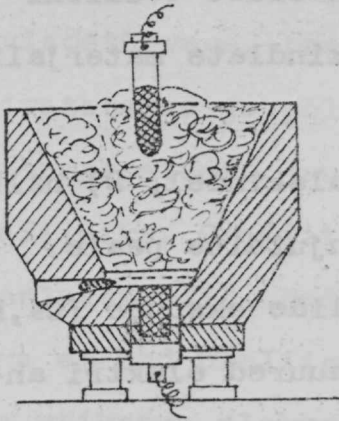
kus Q on soojushulk grammkalooriates, i voolutugevus ampeerides, r takistus oomides, t aeg sekundites ja e pinget voltides. Vahel-dava voolu jaoks on Q väiksem, nimelt

$$Q = 0,239 \cdot e \cdot i \cdot t \cdot \cos \varphi \dots (2)$$

Valemist (1) järgneb, et 1 kw-tund suudab anda soojusenergiat kõigest $0,239 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 3600 = 864000$ grammkalooriat ehk 864 ki-logrammkalooriat, 1kw-aasta (8670 tundi) 7,5 miljoni kg-ka-looriat ehk ümmarguselt soojushulga, mis peitub 1 tonnis heas kivisöes või 2,3 tonnis põlevkivis. Nii siis maksab ühe kw-aastale ekvivalentne soojushulk Tallinnas (okt.1928) kivisöe näol umb. 25 kr. ja põlevkivi näol 20 kr., kuna kw-aasta Ees-tis on enam kui 10 korda kallim.

Kõige odavam veejõu tarvitamisel läheb elektri soojuse kasutamine harilikult kallimaks kui parema söega kütmine, miks-pärast ka elektri soojendamise on peamiselt seal tarvitusel, kus küttesainega kütmine mitte küllalt soojust ei anna. Joule soojust sünnitatakse elektriahjudes, missugused selle järgi, kuidas neis läbiviia soojendamist, jagunevad kolme pea-

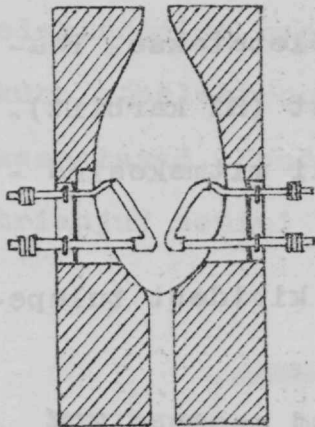
tüüpi: takistusahjud, lookahjud ja induktsioonahjud.



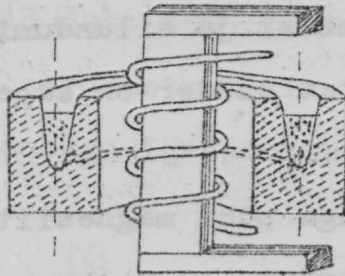
Joon. 46.

Takistusahjudes (joon.46) läbibastab vool ahjus teatud elektri takistuse, harilikult ahju täite ehk vähe juhtiva shlaki, sünnitades seda rohkem soojust, mida suurem on oomiline takistus (karbiidahjud).

Looahjudes (joon.47) põleb kaas metall- või grafiitelektroodide vahel



Joon. 47.



Joon. 48.

ning soojendab ümbritsevaid gaase (õhulämmastiku ahi) või ka tema all olevat metalli või muud materjali.

Induktsioonahjudes

(joon.48) moodustab rennis sulatatav metalli transformatori primäär-

mähise, mis ümbritseb ahjust läbi ulatavat vasest sekundäärmähist; kui läbi sekundäärmähise kõrgepingelist voolu juhtida, siis tekib primäär ringis suure tugevusega induktsioonvool, mille mõjul metall soojeneb soovitud kõrge temperatuurini. Induktsioonahjudes võib sulatada ainult hästi juhtivat ahjutäidet; tema tarvitus on seega piiratud, soodne on see ahi metallide sulatamiseks ning raffineerimiseks (Kjellin-ahi).

§ 22. Elektri ahjude ehitus.

Elektri ahju arenemiskäigus on takistus, leida materjali,

mis oleks vastupidav kõrgete temperatuuridele, mis valitsevad ahjus. Kuna ahju väline sein müüritakse harilikult telliskivist või shamotist, peab ta seestpoolt tulekindlate materjalitega olema vooderdatud.

Ahju voodriilt nõuame, et ta oleks 1) tulekindel, 2) halb soojusjuht, 3) ei avaldaks kahjulist mõju ahjutäite peale. Materjalina tarvitatakse lehelismulle metallide oksüüde (Ca, Mg) mis üle 2000° sulavad. Tehnikas tarvitatud suured elektri ahjud vooderdatakse magnesiidist ja dolomiidist kividega. Need kivid valmistatakse segades magnesiidist ja dolomiidist (Ca ja Mg karbonaadid) pulbert tōrvaga pressitakse vormis ning põletatakse. Peale neid on tarvitusel kivid söest ja silundumist (Si karbiid).

Elektri ahjudes tarvitatav vooder on sageli mitmekesine - tarviduse järele.

1. Kas aluslise iseloomuga põhi magnesiidist kividest tulepeesa kõvakstambitud dolomiidist segust

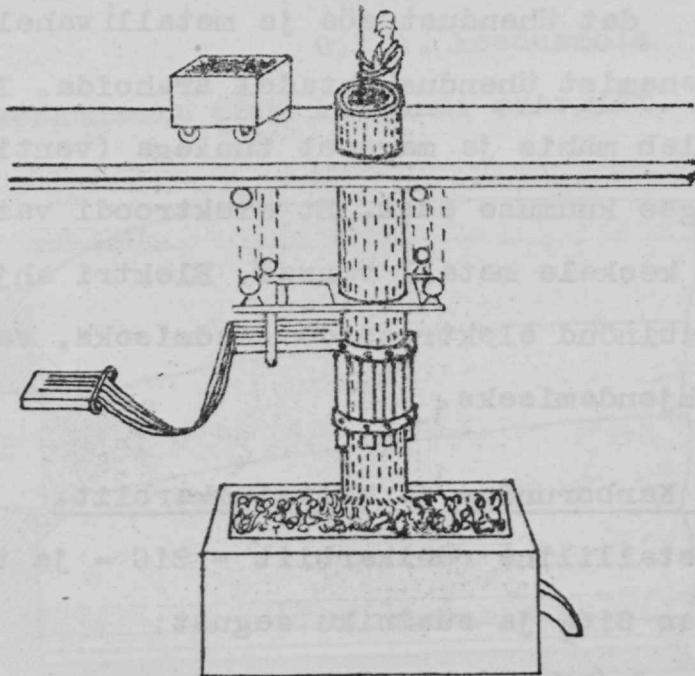
2. Hapu iseloomuga ahjudes põhi vooderdatud massiga 80% kvartskivi, 6% Al_2O_3 , 14% tōrva. Seinad ja võlv kvartskividest. Kui voodri materjal ei ole mehaaniliselt küllalt vastupidav, mahutatakse ta raudplekk mantlisse - mida tarbekorral jahutatakse kas õhu või veega.

Et parandusi hõlbustada, raamitakse võlv raudvitsatega, mis äratõstmist kergendab, kas tervelt või osaliselt. Ahju seinad on sageli kaitsitud jahtunud täite kihiga.

Elektroodidelt nõuame 1) ühetasast põlemist, 2) elektrijuhtivust, 3) mehaanilist vastupidavust.

Tooresaine elektroodide valmistamiseks on koks, retortgra-

fiit, petroolkoks, antratsiit, grafiit jne. Kuumutatakse õhuta ruumis, jahvatatakse peeneks, sõelutakse. Segatakse hästi läbi kivisõetõrvaga, pressitakse (hüdreuliline press kuni 400 Atm) kuivatatakse ja põletatakse, kas elektri või muffelahjus. Kõrge temperatuuri juures muutub elektrood osaliselt või tervelt grafiidiks. Grafiitelektroodid on mitmes suhtes paremad kui söe-elektroodid. Nad lubavad voolutihedusi kuni 2500 ampeerini ilma et nad üleliiga kuumaks läheksid, kuna söe-elektroodid oma väiksema elektrijuhtivuse tõttu juba viis korda väiksema voolu koormatuse juures kuni hõõgumiseni soojenevad. Grafiit-elektroodide hapendamine sünnib tuntaval määral alles üle 650°, kuna söe-elektroodid juba 400° juures tuntavalt hapendamise all kannatavad. Nende paremuste peale vaatamata varustatakse elektriahjud senini peaaegu igalpool söe-elektroodidega nende odavuse tõttu.



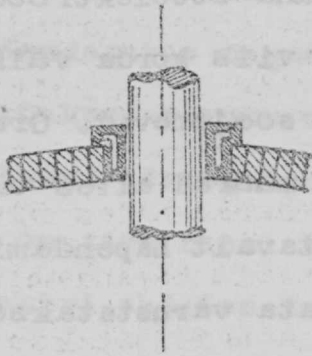
Joona. 49.

Viimasel ajal leiab ikka laiemat tarvitust Söderberg'i elektrood. Raudtorusse sisestatud elektroodi pulber tarvitatakse elektroodina ahjudes; alguses vool läheb peaaesjalikult rauast läbi, kui aga pulber kuumaks läheb, siis küpseb ta kokku, muutub tihedaks

ja juhiv voolu. Sedavõrd, kui elektroodi alumine ots ärapõleb, tambitakse ülemisse ossa uut elektroodi materjali juurde, nii et ahju käigu ajal elektrood alata uendatakse (joon.49).

Tarvitatakse ka veega jahutatud metall elektroode, iseäranis seal, kus soovitakse saada härmiselt puhast produkti ja söe põlemisjäänused segavad. Et elektroodi põlemise eest hoida tuleb töötada hermeetiliselt kindlate ustega ja taandavas at-

mosfääris, ja elektroodi kunstlikult (veega) jahutada seal kohal, kus ta ahju võlvi läbistab (joon.50).



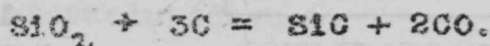
Joon.50.

Kardetav koht elektroodidel on nende kinnituskoht vasejuhedale; mõnikord tarvitatakse veega jahutatavat metallist elektroodi hoidjat, aga ikka püütakse võimalikult tihedat ühendust söe ja metallivahel luua,

iseäranis igasugust sädenemist ühenduskohtadel ärahoida. Induktsioon ahjude juures tuleb mähis ja magneet tuulega (ventilatoriga) jahutada üleliigse kuumuse eest. Et elektroodi vastupidavamaks teha, asetakse keskele metall varras. Elektri ahju juures on mehaanilised abinõud elektroodide seadmiseks, samuti ahju täitmiseks ning tühjendamiseks.

§ 23. Karborundum ja kaltsiumkarbiit.

Karborundum on kristalliline ränikarbiit - SiC - ja tekib kõrge temperatuuri juures SiO₂ ja süsiniku segust:



Reaktsioon toimub 1950° juures, üle 2200° karborund laguneb ele-

mentideks. Et tekkivale süsinikuhapendile vabat väljapääsu töö ajal kindlustada lisatakse ahjutäitele umb. 10% saepuru juurde, missugune hulk küllaldane on, et täite poorilisust ka kõrgetel temperatuuridel alalhoida. Tarvisminev kvarts liiv olgu võimalikult puhas (vähemalt 99,5% SiO_2), sest suurema hulga raua ja aluminiumi silikaatide juuresolekul sünnib karborundumi lagunemine elementideks juba märksa alla 2200° ja ahju toodang kahaneb. Parem on rauda ja aluminiumi kõrvaldada reaktsiooni segust, näit. juurdelisades ahjutäitele keedusoola (1-2%): tekivad lenduvad $FeCl_3$ ning $AlCl_3$, missugused ahju temperatuuril täielikult välja auravad. Tooresmaterjalid jahvatatakse terapeensuse- ni 2-4mm., hoolega segatakse kokku ning laaditakse ahju. 1 t. karborundumi valmistamine nõuab materjale:

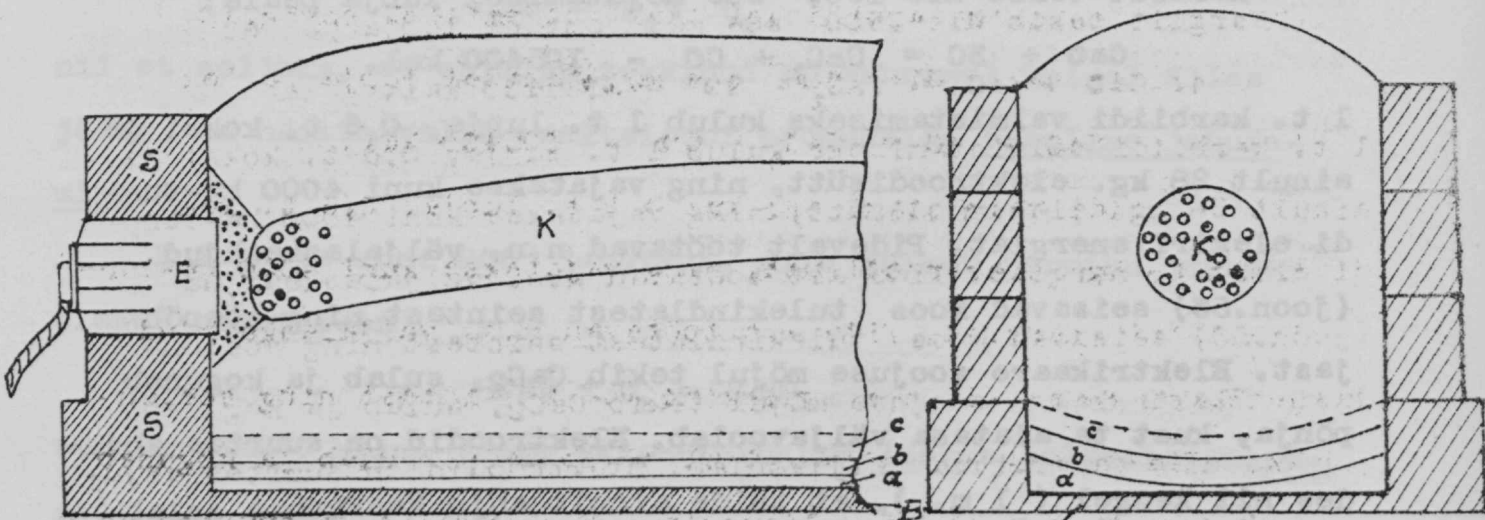
2,6 t. kvartsliiiva

1,7 t. koksi või antratsiiti

0,5 t. saepuru

0,1 t. keedusoola

ja keskmiselt 8500 kw-tundi energiat.



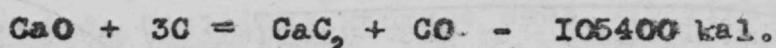
Joon. 51.

B Joon. 52.

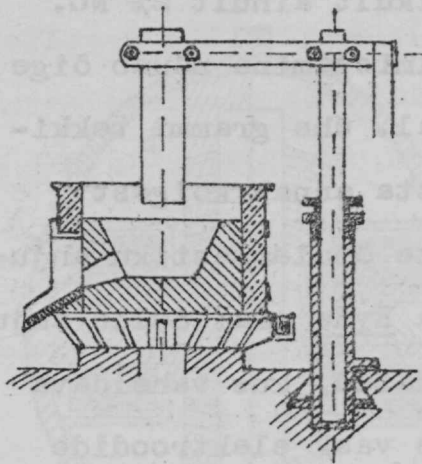
Tehnikas on tarvitusel karborundumi valmistamiseks ainult suured takistusahjud (kuni 20m. pikkad). Ahjude (skeematiliselt näidatud joon.51 ja 52 pikutu ja põiklõikes) otsmised seinad shamotkividest S läbibistab söeelektrood E, mis omakorda ühendatud tambitud söekihi kaudu pikki ahju mahutatud küttekehaga. Viimane seisab koos grafitteeritud söetükkidest, mis osalt kuumuses kokkuküpsevad. Ahjupõhi B on betoonist või tulekindlast kivist, ketud saepurukihiga a ja liivakihi b, mille peal ahjutäite alumine kiht c lasub. Sarnases ahjus vältab karborundumi valmistamine umb. 36 tundi, termiline kasukraad ulatab 75%. Karborundum on lihvimise materjal ning leiab tarvitust tulekindla ehitusainena.

Kaugelt laiemal tarvitusel leiab teine karbiit, kaltsiumkarbiit; teda tarvitatakse atsetüleeni tekitamiseks ning õhulämmastiku sidumise vahendina (lubjalämmastik). Karbiidi tööstus tarvitab õige palju elektri energiat, umb. 600000 KW, s.o. 1/3 kogu tööstuses tarvitavast elektrotermilisest energiast.

Karbiit tekib üle 1600° sõe mõjutamisel lubja peale:



1 t. karbiidi valmistamiseks kulub 1 t. lubja, 0,6 t. koksi ja ainult 28 kg. elektroodisütt, ning vajatakse kuni 4000 kw-tundi elektri energiat. Pidevalt töötavad n.n. väljalaskeahjud (joon.53) seisavad koos tulekindlatest seintest ning söepõhjust. Elektrikaare soojuse mõjul tekib CaC_2 , sulab ja koguneb põhja, kust ta alatasa väljavoolab. Elektroodid on suurtes ahjudes nii kaugel (1 m.), et täide ainult ahju keskkohas sulab ja sulatamata ahju täide ahju seinu kaitseb. Voolutihedus elek-

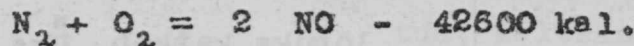


Joon. 53.

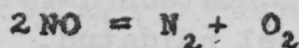
troodidel ei ületa 600 amp., keskmine pinge on 70 volti. Praegusel ajal ehitatakse ainult suuri karbiitahjusid: ühe 6000 kw-ahju mõõdud on näit.: 20000x3500x2500mm., elektroodidena leiab tarvitust Söderberg'i söoelektrood. CaC₂ kulutatakse peaaesjalikult atsetüleeni ning kunstliku väetisaine - kaltsiumtsüaniidi - valmistamiseks.

§ 24. Lämmastiku hapendamine elektri ahjus.

Reaktsioon

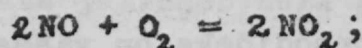


toimub tuntaval määral ainult temperatuuridel üle 2000° ja seda kõrgem on saak, mida kõrgem on temperatuur. Teiselt poolt kõrgemal temperatuuril kiirendatakse ka lämmastiku hapendi lagunemine



nii et selleks, et esialgu tekkinud NO suuremal hulgal alles jääks, on hädatarvilik reaktsiooni produktide rutuline jahutamine.

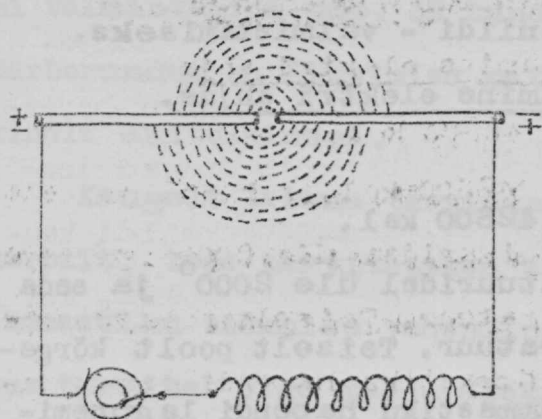
Kui gaase kuni 800° jahutada, siis toimub hapniku juuresolekul reaktsioon



viimane annab külma veega salpeeterhappe (segus salpeetrishappega):



Ahjust lahkuvad gaasid sisaldavad harilikult ainult 2% NO. Selle väikse lämmastikuhapendi hulga valmistamine nõuab õige suurt soojuse kulu, nimelt umb. 26000 kal. ühe grammi tekkinud NO (2 gr. HNO₃) kohta, nii et kw-aasta annab kõigest 600 kg. HNO₃. Tehnikas tarvitusel olevate õhulämmastiku ahjustest on allpool kirjeldatud Birkeland ja Eyde oma. Selle ahju põhimõte on skeematiselt joon.54 näidatud, kus vaheldava voolu elektrikaar põleb horisontaalsete vask elektrodide

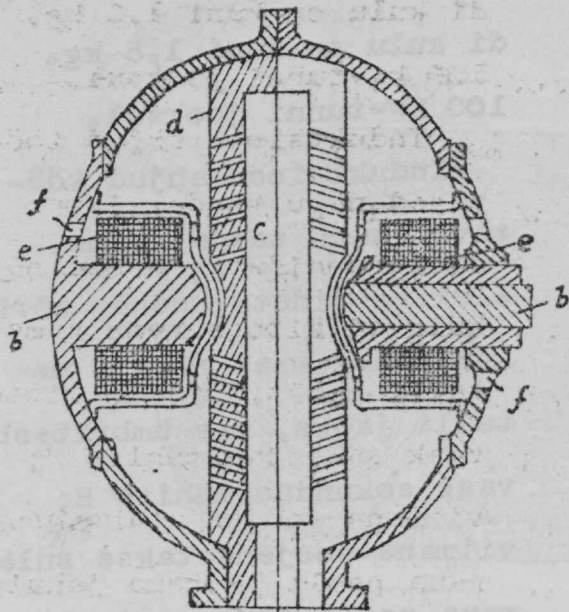


Joon.54.

vahel. Tugeva magneetilise välja mõjul muutub kaare esialgne kuju, ta läheb alatasa laiemaks, kettataoliseks, ja lõpuks katkeb. Üks kaar järgneb teisele, ja kaared vaheldava voolu ühel faasil laienevad ülespoole, teisel faasil allapoole, nii et kaar on kettatao-

line, nagu punktiiris joonestusel näidatud.

Moodne Birkeland-Eyde ahi kujutab enesest umb. 4m. läbimõõduga karpi (joon.55). Siin ümbritsevad magneetpoolid b ning mähised e karpi läbistuva kanaali c müüritust d. Õhk astub avause f kaudu, jahutab mähist e, ja voolab avauste läbi, mis jätetud seintes d reaktsioonruumi o, milles põleb kaar-kettas läbimõõduga 3 m. Elektrodideks on vasest 6m. pikad 40mm. läbimõõduga paksud U-torud; vaatamata vee jahutuse peale piirduvad elektrodid eluiga 3-4 nädalaga. Sarnases ahjus on voolutugevus umb. 8000 amp., pinge võrdub 500 voldile, minutis as-



Joon. 55.

tub ahju 200 m³ värsket õhku missugune temperatuuriga 1000° ja 1,2% NO-ga ahjust väljavoolab.

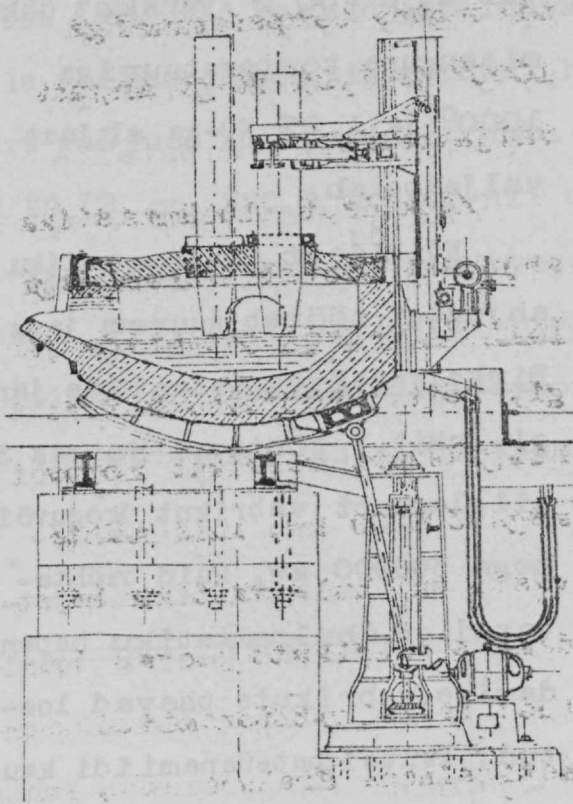
Kõikidest õhulämmestiku ahjudest töötab suurem jagu Birkeland-Evde patentide järgi, näit.: töötavad Norras 3 hiiglasuurt vabrikut koguvõimega 300000 kw, kuid nähtavasti on õhulämmestiku hapendamise vabrikute päevad loetud; kaltsiumtsüanamiidi kau-

du võib odavamalt õhulämmestiku väetisainena ärekasutada, kui salpeetrihappena ning selle sooladena.

§ 25 Terasahjud.

Ettependud terasahjude tüüpidest kujutavad praegu kõik kaks põhitüüpi, Heroult ahju (joon.56) ja induktsioon ahju (joon.57 ja 58) variante.

Heroult ahi on kõige laiemalt tarvitata elektriterasahi; tema kuulub osalt lookahju, osalt takistusahju tüüpi ja ehitatakse mahutusega 6-35 t. terast. Vool astub kaarena ahju shlakki korda, sulatab viimase ja läheb sula shlakki mööda teise elektroodini kaarena. Pinge kõigub 100 voldi ümber, igatahes valitakse teda nii, et elektroodide alumine äär mitte üle 45 mm. sula terase pinnalt ei oleks; voolutihedus elektroodidel



Joon. 56.

500-600 amp.; söoelektroodi kulu on kuni 1,5 kg. 100 kw-tunni jooksul.

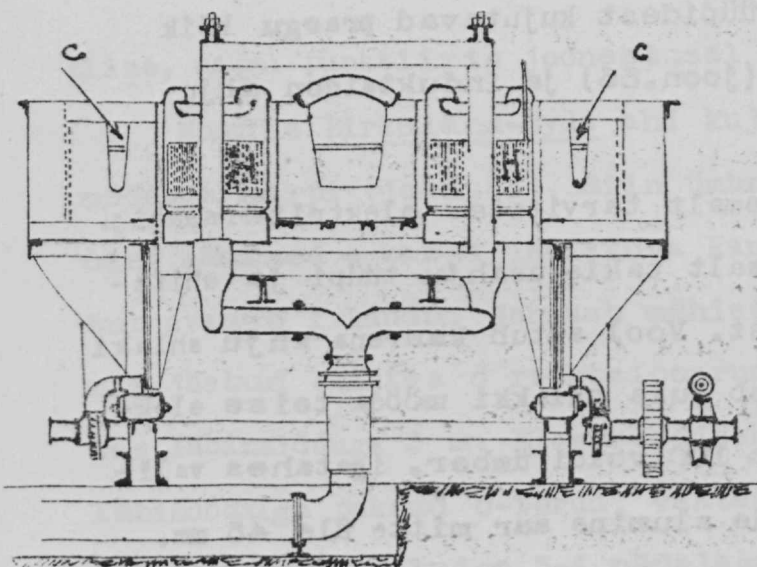
Induktsioon ahjud töötavad, nagu teada, ilma elektroodideta; nende nõrk külg on kitsas renn c metalli jaoks, mis ümbritseb vask sekundäarmähise H; viimane soojendatakse sula raua poolt ja tema jahutamiseks tuleb külma õhu voolu läbi puhuda.

Harilikult leiab elektri terasahi rakendust tehnikas kalli elektri hinna tõttu ainult vedela terase lõpu-likuks raffineerimiseks.

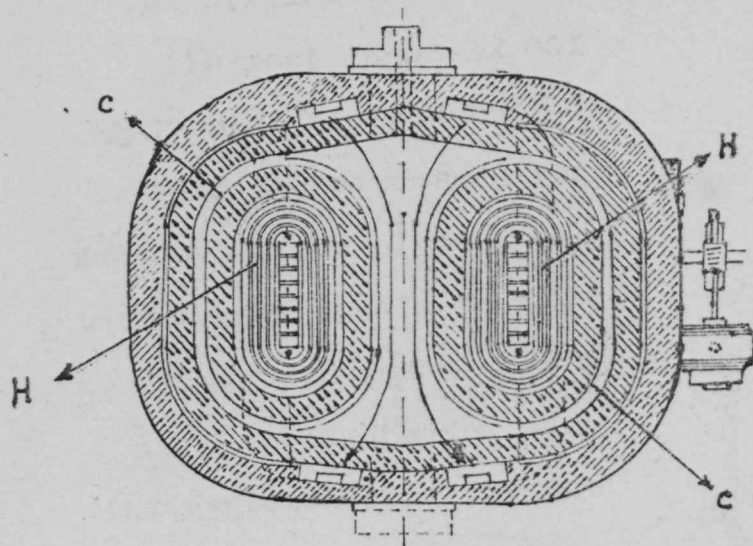
Töö jaguneb kahte ossa:

1) vosvori ja süsiniku eemaldamine ning 2) väävli eemaldamine ja teandamine.

Vosvori eemaldamiseks keetakse sula teras lubja kihiga ja lisatakse rauaärts süsiniku väljapõletamiseks juurde. Mõne aja pärast



Joon. 57.



Joorn. 58.

roogitakse tekkinud
shlakk raua pinnalt
ära ning asendatakse
taandamisvahenditega
(ferrosilitsium induk-
tsioonahjudes ja Mn
ning süsi Heroult ahjus),
ning lubjaga ja liivaga
väavli eemaldamiseks.
Kogu lõpulik raffineeri-
mine vältab kuni 2 tundi
ja nõuab kuni 300 kW tun-
di ühe tonni terase kohta.

Elektroteras on suutnud n.n. tiigelterase praegu täielikult väl-
jasuruda; tema aastane toodang ületab juba nüüd 1 miljon tonni
ja kasvab järjest.

