LUCRARE PREMIATA DE ACADEMIA ROMANA.

CURS ELEMENTAR

DE

CHIMIE

PENTRU LICEE ȘI BACALAUREAT

DE

Dr C. I. ISTRATI

PROFESOR LA UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘCI.

Lavoisier, reformatorul chimiei
1743—1794.

Ediția a II-a, revĕdută și adausă, conform cu noua nomenclatură în chimia organică.

CU 222 FIGURI IN TEXT

BUCUREȘCI
LITO-TIPOGRAFIA CAROL GÖBL, STRADA DÓMNEÏ 16.
1893.

1092
VG9
DONAȚIA ARCH. ER. LĂZĂRESCU

Cota 37798

LUCRARILE DE CHIMIE ALE AUTORULUI

1) Sur les éthylbenzines chlorées et sur quelques observations relatives aux points d'Ébullition dans la série aromatique, 1 vol. Paris, 1885.

2) Action de l'acide sulfurique sur les benzines chlorées supérieures. Bulletin de la Société chimique de Paris, 5 Juillet, 1887.

3) Sur quelque dérivés nitrés des Éthylbenzines chlorées. Bul. Soc. Chim., 5 Juillet, 1887.

4) Sur les Francéines. Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, 23 Janvier, 1888.

5) Sur une différence de réaction en chimie organique entre les acides sulfurique et sélénique, Bul. Soc. Chim., 20 Avril, 1889.

6) Nouvelles données relatives aux Francéines. Bul. Soc. Chim., 20 Avril, 1889.

7) Sur la Francéine dérivée de $C_6H_3Cl_3$ (1. 2. 4). Bul. Soc. Chim., 20 Avril 1889.

8) Transformation des derivés sulfoniques sous l'influence de la chaleur en présence de l'acide sulfurique. Bul. Soc. Chim., 20 Avril, 1889.

9) Composition chimique du sel gemme de Roumanie. Bul. Soc. Chim., 5 Juillet, 1889.

10) Anuarul Laboratoruluĭ de Chimie organică pe anul bugetar 1888—1889, Vol. I, cu o planșă chromo-litografică, Bucurescĭ, 1889.

11) Action de l'acide azotique fumant sur le benzène hexachloré. Bul. Soc. Chim., 20 Février, 1890.

12) Sur la transformation du benzène paradichloré et son isomère méta. Bul. Soc. Chim., 20 Février, 1890.

13) Sur le benzène tétra-iodé; par MM. Istrati et Georgesco. Association Française pour l'avancement des sciences. 18-me session, Paris, 1889.

14) Action de l'iode en présence de l'acide sulfurique sur le phénylsulfonate de calcium; par MM. Istrati et Georgesco. Bul. Soc. Chim., 5 Février, 1891.

15) Sur l'iodure de phényle pentachloré. Bul. Soc. Chim., 5 Février, 1891.

16) Nouvelle méthode générale d'ioduration dans la série aromatique. Bul. Soc. Chim., 5 Février, 1891.

17) Action du chlore sur le benzène, en présence de l'acide sulfurique; par MM. Istrati et Pétricou (1). Bul. Soc. Chim., 5 Février, 1891.

18) Iodurația benzenelor tetraclorate. Bul. Soc. Sc. Fisice, 1892. pag 156.

19) Analisa sărei geme din muntele Neyba, Republica Dominicană. idem pag. 193.

20) Câte-va date relative la compoșiția a cinci varietăți de sare de mare din Rusia, a unei varietăți din Fochis și alta din Italia. idem. pag. 195.

21) Action de l'anhydride acétique sur la glucose, par MM. Istrati et Edeleanu. idem. pag. 46.

22) Iodurația benzenuluĭ paradibromat. idem. pag. 205.

23) Sur quelques nouveaux benzènes iodés, idem. pag. 56.

24) Sur l'ioduration du benzène trichloré, idem. 1893. pag. 8.

---

(1) La facerea acestuĭ curs de Chimie, d. I. Petricu, ajutându-mĕ în modul cel maĭ inteligent și activ, țin a-ĭ aduce aicĭ mulțumirile mele.

Autorul.

Bibliotheca Centrală Pedagogică Bucureşti

B. C. U. "Carol I" - Bucuresti

C201704214

ACADEMIA DE ARHITECTURĂ
BIBLIOTECA
1092
Inv. 2160
Ord. M
Sig. VF 24
Don. Lăzărescu

Dedic acéstă lucrare

Ilustruluĭ meŭ profesor

Charles Friedel

Profesor de chimia organică la Sorbona,
Membru al Institutuluĭ,
etc. etc. etc.

ca semn de recunoscință și admirațiune din parte-mi și în acelaș timp ca omagiŭ adus sciinței francese, care a contribuit atât de mult la desvoltarea nóstră intelectuală.

TABLA DE MATERII

	PAG.
Care este locul, ce'l ocupă chimia între cunoscințele omenescĭ	1
Materie. Corpurĭ. Impărțirea lor	4
Molecule. Atomĭ. Corpurĭ simple și corpurĭ compuse	6
Simbol. Formule și ecuațiunĭ chimice	8
Greutatea moleculară și greutatea atomică	9
Valența atomilor	10
Tabela care conține simbolul, greutățile atomice și căldurile specifice, ale elementelor	12
Combinațiune și descompunere	14
Fenomene și legĭ termochimice	15
Aseměnarea și deosebirea între Fizică și Chimie	18
Analiză. Sinteză	19
Principiul conservațiunii materieĭ. Legile combinațiunilor chimice	20
Clasificarea corpurilor simple	22
Noțiunĭ relative la combinațiunĭ	24
Grupul I. Hidrogenul	25
Grupul II. Familia I. Fluorul	33
Clorul	34
Bromul	37
Iodul	38
Combinațiile halogenelor (Fl. Cl. Br. I) cu Hidrogenul. Acidul fluorhidric	40
Acidul clorhidric	41
Acidul bromhidric	44
Acidul iodhidric	45
Familia II. Oxigenul. Oxigenul ordinar	46
Ozonul	51
Sulful	53
Seleniul	56
Telurul. Apa saŭ protoxidul de hidrogen	57
Apa oxigenată = Bioxidul de hidrogen	64
Radicalĭ compușĭ	65
Hidrogenul sulfurat = Sulfura de hidrogen (Acidul sulfhidric)	66
Bisulfura de hidrogen	67
Combinațiile Cl, Br și I cu O și cu O și H	68

PAG.

Combinațiile S, Se, Te cu O și cu O și H. Acidul hidrosulfuros 70
Acidul sulfuros 71
Bioxidul de sulf = Anhidrida sulfurósă 72
Acidul sulfuric 75
Acidul disulfuric 79
Trioxid de sulf = Anhidrida sulfurică. 80
Acidele oxigenate mixte ale sulfuluĭ. Seria tionică 82
Familia III. Azotul (Nitrogenul) 84
Aerul. 87
Fosforul. Fosforul ordinar 92
Fosforul roșu (amorf) 94
Fosforul cenușiŭ (dis metalic). Arsenicul 95
Stibiul (antimoniul) 96
Bismutul. 97
Combinația corpurilor din familia a III-a cu hidrogenul . . . 98
Compușiĭ azotuluĭ cu hidrogenul. Amoniacul 99
Hidroxilamina 102
Compușiĭ fosforuluĭ cu hidrogenul 103
Fosfura de hidrogen gazósă 103
Fosfura de hidrogen lichidă 104
Fosfura de hidrogen solidă. Arseniura de hidrogen gazósă . . 105
Compușiĭ corpurilor din familia III cu Cl, Br și I. Combinațiunile corpurilor din familia III cu O și cu O și H . . . 106
Acidul hipoazotos. Acidul azotos 108
Acidul azotic (nitric) 109
Protoxidul de azot 112
Bioxidul de azot 114
Trioxidul de azot. (Anhidrida azotósă). Tetra oxidul de azot . 115
Penta-oxidul de azot (Anhidrida azotică). 116
Acidiĭ și oxidiĭ fosforuluĭ. Acidul hipofosforic 117
Acidul fosforos. Acidul fosforic normal (ortofosforic). 118
Acidul metafosforic. Acidul difosforic (pirofosforic) 120
Trioxidul de fosfor (Anhidrida fosforósă) Pentoxidul de fosfor. (Anhidrida fosforică) 121
Acidul arsenios Acidul arsenic. Trioxidul de Arsen (Anhidrida arseniósă) 122
Pentoxidul de Arsen (Anhidrida arsenică). 123
Combinațiunile arseniculuĭ cu sulful 124
Acidiĭ și oxidiĭ stibiuluĭ și aĭ bismutuluĭ 125
Familia IV. Carbonul 125
Siliciul. 131
Staniul (cositorul) 132
Combinațiunile corpurilor din familia IV (C, Si, Sn) cu hidrogenul și cu elementele halogene 328
Combinațiunile corpurilor din familia a IV-a cu O și cu O și H 331
Compușiĭ carbonuluĭ. Acidul ortocarbonic și carbonic . . .

PAG.

Oxidul de carbon 136
Bioxidul de carbon 138
Compușii siliciuluĭ. Acidul ortosilicic. 141
Acidul silicic (ordinar). Bioxidul de siliciu 142
Compușii cu sulful. Sulfura de carbon. 143
Familia a V-a. Borul 143
Acidul boric 145
Grupul III. (Metale). *Familia I.* Metale alcaline 146
Sodiul (Natriul) 147
Potasiul (Kaliul). 156
Argintul. 162
Familia II. Calciul . . . . . 166—167
Stronțiul. Bariul 172
Magneziul 173
Zincul 175
Cadmiul. Mercuriul = Hidrargirul. 178
Cuprul (arama) 182
Plumbul. 185
Familia a III-a. Aurul 191
Familia a IV-a. 193
Aluminiul 194
Cromul 201
Manganul 203
Fierul. 204
Nichelul. 211
Cobaltul. Platina 212
Privire generală asupra elementelor și combinațiunilor lor. Nomenclatura chimică 214
Legile, după carĭ se fac reacțiunile între sărurĭ și combinațiunile lor. Legile luĭ Bertholet 220
Clasificația elementelor 221
Sistemul periodic al elementelor 225

Chimia organică. Noțiunĭ preliminare 227
Hidrocarbure. 229
Nomenclatura hidrocarburelor. Hidrocarbure isomere 232
Radicalĭ hidrocarbonați 237
Hidrocarbure saturate Cn H2n+2 238
Metanul 244
Hidrocarbure nesaturate: Cn H2n. 245
Etena (Etilena) 249
Cn H2n—2 251
Ra[illegible]tina = Acetilena. 254
Hidro[illegible]H2n—4 255
Bisulfura[illegible]n—6 Hidrocarbure aciclice 256
Combinațiile [illegible]—6 Hidrocarbure ciclice. Constituția benzenuluĭ și a [illegible]relor din seria Cn H2n—6. 257

PAG.

Benzenul = Ciclohexantrien 264
Cn H2n—8, Cn H2n—10 265
Cn H2n—12, Naftenul = Naftalenul. 266
Cn H2n—14. 267
Cn H2n—16, Cn H2n—18. Antracenul, fenantrenul și tolanul. 268
Petroleul brut (păcura = țițeiu) 270
Gazul de iluminat. 271
Compușii hidrocarburelor cu Fl, Cl, Br și I 272
Metanul monoclorat = Clorura de metil. Etan monoiodat (Iodura de etil) 274
Metanol triclorat = Cloroformul. 275
Metanul triiodat (Iodoform). Eteri haloizi. Compuși organometalici 276
Hidrații hidrocarburelor (alcolii și fenolii) 277
Alcoolii. Clasificarea alcoolilor. 278
Alcooli monoacizi. Alcooli primari. 284
Metanol. (Alcoolul metilic). Etanolul (Alcoolul etilic). 286
Alcoolii secundari 287
Alcoolii terțiari. 288
Alcoolii biacizi = Glicoli 289
Alcoolii triacizi 292
Propantriol 1. 2. 3. = Glicerina. 294
Alcoolii tetraacizi. 296
Alcoolii pentaacizi 297
Alcoolii hexaacizi. Manita 298
Dulcita. Sorbita. Alcooli heptaacizi 301
Fenolii 301
Fenolul 303
Trinitrofenolul 304
Pirocatechina. Resorcina. Hidrochinona 305
Pirogalolul. Floroglucina 305
Fenoli superiori. Alfenoli (alcooli-fenoli) 306
Aldehidele 307
Etanal = Aldehida acetică 310
Cetone 311
Propanona = Acetona. Chinone. 314
Corpuri cu funcțiuni mixte. Aldehide-alcooli. Cetone-alcooli . 316
Glucoza 316
Levuloza 318
Bioze sau Biglucoze = Zacharoze. 319
Zacharoza (Zacharul). 319
Lactoza. Trioze = Triglucoze. 320
Alcooli poliglucozici. Amidonul 321
Celulosa. Fermentațiuni 323
Acizii. 325
Acizii monobazici. 328
Metanoicul = Acidul formic 331

PAG.

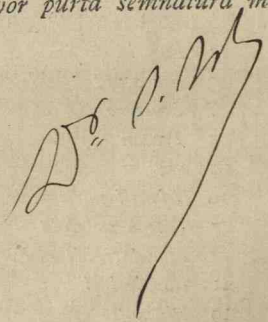
Etanoicul = Acidul acetic 332
Fenil metanoic = Toluenoicul (Acidul benzoic). Acidiĭ bibazicĭ.
Etandioicul = Acidul oxalic 335
Butandioicul = Acidul succinic 336
Dimetil benzen dioic = Acidul ftalic 337
Acidĭ alcoolĭ și acidĭ fenolĭ 338
Propanol 2 oic = Acidul lactic 339
Butanol dioic = Acidul malic 341
Butandiol dioic = Acidul tartric. 343
Acidul citric 346
Metil fenoloic 1. 2.=Acidul orto-oxitoluenoic.=Acidul salicilic. 348
Metil fentrioloic = Acidul galic 349
Acidul tanic = Acidul digalic. Eteriĭ. 350
Etan oxietan = Oxidul de etil (Eterul ordinar) 351
Aminele. 353
Fenilamina = Anilina 358
Triamina trifenilmetanuluĭ = Triamido trifenilmetan. 359
Rozanilina. Fucsina. Azaleina. Violetul de Paris 360
Amine acide. Aminoetanoicul = Glicocolul 361
Betainele. Nevrina. Lecitina. 362
Hidrazinele 363
Derivațiĭ azoicĭ și diazoicĭ. Fosfine. Arsinele. 364
Stibine. Amidele 365
Urea = Carbodiamida 368
Nitriliĭ 370
Metan nitril = Acidul cianhidric (Nitril formic) 371
Metan nitrilolul = Acidul cianic. 373
Etandinitril = Cianogenul (nitrila oxalică) 374
Piridine și Chinoleine 375
Alcaloidiĭ 376
Piperidina. Conicina 378
Nicotina. Atropina 379
Piperina. Morfina 380
Codeina. Pilocarpina. Chinina 381
Strichnina. Brucina 382
Substanțele gelatinóse și albuminóse 383
Notițe biografice a unora din ceĭ maĭ marĭ chimiștĭ. . . 385—396
Noua nomenclatură în chimia organică. Resoluțiunile luate de Comisiunea internațională pentru reforma nomenclatureĭ chimice, reunită la Geneva de la 19 la 22 Aprilie 1892. 397—404

ERATA

La pag.	7	rîndul	34	*în 1876*	a se citi	*în 1877*
» »	9	»	4	*numesce*	» » »	*numesc*
» »	9	»	24	*aŭ un volum*	» » »	*aŭ volum*
» »	13	tabolŭ		*Se* II, IV, IV	» » »	*Se* II, IV, VI
» »	35	rîndul	3	*2HCl*	» » »	*4HCl*
» »	42	»	3	*se spală*	» » »	*se usucă*
» »	44	»	29	*2 mol. apă*	» » »	*3 mol. apă*
» »	68	»	27	*Cl O (OH)*	» » »	*Cl* O_2 *(OH)*
» »	73	»	1	*dă*	» » »	*dând*
» »	86	Rîndurile 1, 2, 3 și 4 trebuiaŭ a fi puse după partea tipărită cu caractere micĭ, înainte de *Proprietăți fizice.*				
» »	93	rîndul	9	(textul mare) *la 29°*	a se citi	*la 290°*
» »	93	»	12	*Proprietăți fizice*	» » »	*Proprietăți chimice*
» »	95	»	3	*este 2,148*	» » »	*este 2,148*
» »	96	»	7	*Rencegno*	» » »	*Roncegno*
» »	235	»	5	*Propan*	» » »	*Propen*
» »	237	»	14	*car*	» » »	*care*
» »	267	»	10	*Dimetil naftendioic*	» » »	*Dimetil benzendioic*
» »	283	»	7	*Câte o moleculă Etanol ci Metanol*	» » »	*Câte o moleculă Etanoic și Metanol*
» »	287	»	21	*etanoicul și*	» » »	*și etanoicul*
» »	335	»	19	*otluenați*	» » »	*toluenați*
» »	342	»	19	*Kehule*	» » »	*Kekule*

Tóte exemplarele carĭ nu vor purta semnătura mea, vor fi considerate ca contra-făcute.

No. 60



INTRODUCERE.

Care este locul, ce 'l ocupă chimia între cunoscințele omenescĭ.

Cunoscințele omenescĭ fiind numeróse și variate s'a căutat a se stabili legăturile, ce există între ele, punêndu-se în evidență asemênările și deosebirile, ce ele prezintă.

Descartes, (1596—1650) este unul dintre ceĭ d'întâĭ cugetătorĭ, care a arătat că de óre-ce în orĭ-ce direcțiune cercetările nóstre tind în definitiv a ajunge la cunóscerea adevĕrurilor, putem clasifica aceste cunoscințe după rezultatele la care ajungem în fie-care din ele; și după cum, acestea ne duc la adevĕrurĭ absolute, de carĭ nu ne putem îndoi, saŭ la adevĕrurĭ numaĭ relative.

In urmă, *Is. Geoffroy de St. Hillaire* grupă *fizica*, *chimia*, și *sciințele sociale* între veritățile relative, iar *matematicile*, constituiaŭ grupa verităților absolute.

Auguste Comte, marele enciclopedist, care a ilustrat începutul acestuĭ secol (1798—1857) a alipit matematicilor *astronomia* și a introdus *biologia* între *sciințele fizice* și *sociologie*.

Tabela alăturată ne arată în rubrica: «Cunoscințele actuale» pe fie-care din ele în parte.

Din observațiunea lor decurge că dintre tóte cunoscințele actuale cele maĭ pozitive, carĭ prin studiul lor ne duc tot-d'a-una la veritățĭ absolute, sunt *sciințele matematice*. Fără ele nu putem studia în mod aprofundat pe nicĭ una din cele ce urmézĕ.

Sciințele fizice sunt acelea, carĭ se apropie maĭ mult de veritățile absolute. Fără acestea nu pot fi studiate cu succes sciințele naturale, ce vin în urmă.

Sciințele sociale ocupă ultimul loc între veritățile relative și ele cer, pentru a fi bine înțelese, cunoscința sciințelor naturale, sciințelor fizice și chiar a matematicilor.

Is. Geoffr. St. Hillaire		Auguste Comte	Cunoscințele actuale:	
Veritați. absolute	Matematicĭ	Matematicile Astronomia	Sciințe matematice	1. Matematicile pure 2. Mecanica rațională 3. Astronmia 4. Cristalografia
Veritați. relative	Fizica Chimie	Fizica Chimia	Sciințe fizice	5. Fizica 6. Chimia 7. Mineralogia
		Biologia	Sciințe naturale	8. Fisiologia (1) 9. Geologia (Stratigrafia, Paleontologia) 10. Botanica (2) 11. Zoologia 12. Antropologia (3)
	Sciințe sociale	Sociologia	Sciințe sociale	13. Sciințele juridice 14. Sciințele economice

Sciințele matematice sunt independente de materie; spațiul și timpul sunt sufiсiente studiului lor. Rezultatele, la carĭ s'a ajuns în aceste sciințe ne surprind prin exactitatea lor.

Pentru a avea un exemplu de exactitatea calculelor matematice n'avem de cât să luăm fapte din domeniul astronomieĭ. Eclipsele, indicate prin calcul cu mult maĭ înainte se realiséză în mod deplin în ce privesce spațiul și timpul indicat. *Le Verrier* a calculat pe 3.000.000 anĭ, înapoĭ și înainte, tóte fenomenele cerescĭ maĭ importante, ce aŭ avut loc saŭ care se vor întêmpla pe viitor.

Preciziunea calcululuĭ și a faptelor observate este atât de mare în cât s'a putut dovedi că într'un secol luna și-a accelerat mersul sĕŭ cu 8 secunde (4).

Grație studiuluĭ *geometrieĭ* se fac pe fie-care ḍi diferite lucrărĭ de artă; ast-fel, plecând din douĕ cóste opuse ale munților se scobesc

(1) La Fiziologie se alipesce; Patologia, Higiena și Medicina.

(2) Prin desvoltarea mare, ce a luat studiul unor grupe de plante microscopice, s'a creat în timpul din urmă: Bacteriologia.

(3) Aicea se pot grupa: Archeologia, Istoria, Literatura, Muzica și Artele frumóse.

(4) Se lucréză de 20 anĭ pentru a se vedea cauza acesteĭ accelerațiunĭ.

tuneluri și preciziunea este atât de mare încât axele celor două capete al tunelului se întâlnesc matematicesce.

Matematicile pure se împart în: *Aritmetică*, *Geometrie*, *Trigonometrie*, *Algebră*, *Geometrie analitică*, *Calculul infinitezimal*, etc.

Ele plécă de la adevěrurile cele mai simple și mai evidente numite axiome pentru a formula teoreme din ce în ce mai complicate.

Mecanica rațională, deși 'și are originea în mecanica practică, totuși nu are nevoe de materie pentru discuția matematică a problemelor sale.

Astronomia se ocupă cu studiul legilor matematice, ce decurg din raporturile de situațiune și mișcare ale corpurilor ceresci. Cu tóte acestea prin partea descriptivă a ei (astronomia fizică), ea face tranziție între matematicile pure și sciințele fizico-naturale.

Cristalografia s'a născut prin rezultatele câștigate, studiând cristalele ce se găsesc în natură. Prin partea sa geometrică ea aparține sciințelor matematice, servind de transiție între sciințele matematice și fizice prin legătura ce ezistă între structura cristalelor și proprietățile fizice.

In ce privesce *sciințele fizice*, ele se apropie de matematici mai mult de cât tóte cele-l'alte cunoscințe omenesci.

Jamin, fizic frances, dicea în 1883, că chimia este un capitol al fiziceĭ și acésta e un capitol al mecaniceĭ raționale.

Sciințele fizice sunt în special sciințe de observație și experimentare, având în serviciul lor sciințele matematice. Ele aŭ ca substrat al studiului lor materia, de care tind necontenit a se emancipa. Fizica a ajuns deja în mare parte a stabili legi matematice, independente de observație și experimentare, cari însă pot să fie verificate pe aceste căi. Acésta formézā marele și însemnatul capitol al fiziceĭ matematice.

Fizica este cea mai pozitivă dintre sciințele, ce conduc la verități relative, *chimia* o urmézā imediat.

In ce privesce *mineralogia* ea se păstrézā separată, mai mult prin deprindere și prin óre-cari necesități speciale, nefiind o sciință a parte, ci numai reunirea studiului mineralelor din punct de vedere cristalografic, fizic și chimic.

Sciințele naturale pot fi considerate încă în mare parte ca sciințe descriptive. Ele însă prin *fisiologie* nu numai că se servesc de observație și experimentare, dar tind a coprinde orizonturi mai mari, a formula legi biologice și a 'și da séma despre viața în sine și transformările succesive ale ființelor vii la suprafața pământului.

Studiul fiziologieĭ însă, fără care *botanica* și *zoologia* nu se pot învěța, nu póte să existe fără cunóscerea *fiziceĭ* și a *chimieĭ*. Vederea, auḍul, mișcarea sunt acte fizice, pe când digestiunea, respirația, combustiunea generală sunt acte chimice, cari sunt părțile principale ale fiziologieĭ.

Geologia, prin *stratigrafie* și *paleontologie* servesce de tranziție între sciințele fizice și naturale. Prima parte este o continuare a minera-

logiei în studiul fizic al pământului, pe când *paleontologia* prin studiarea florelor și faunelor dispărute dă deslegarea celor mai însemnate părți ale *botanicei* și *zoologiei* în ce privesce aparițiunea animalelor și plantelor și transformările prin care aŭ trecut acestea până în present pe suprafața planetei nóstre.

Botanica studiază nu numai flora actuală a planetei nóstre dar implicit și flora dispărută și tóte cestiunile mari relative la geografia botanică.

Acelaș lucru 'l face *zoologia* pentru animale.

Omul, nu printr'un egoism particular, dar prin necesitatea de a se cunósce mai bine și prin faptul că studiul ființei sale este fórte întins, a simțit necesitatea de a se scóte din cadrul zoologiei și a crea *antropologia*, pe lângă care fac corp separat: *archeologia*, *istoria*, *filologia*, *muzica*, *artele frumóse*, etc., atâtea capitole mari, relative la desvoltarea sa.

Sciințele sociale sunt acele cunoscințe omenesci, cari aŭ baza cea mai puțin sigură. Ast-fel *sciințele juridice* și *teologia* sunt în cea mai mare parte convenționale. Intre ele fac până la un punct óre-care escepțiune *sciințele economice*, cari în timpul din urmă, legând necesitățile vieței normale de legile biologice, tind a lua o desvoltare importantă și a căpěta în activul lor cunoscințe exacte. Datele statistice de cari se servesc, tind a pune în evidență raportul ce există între viață și mijlócele materiale, ce o pot desvolta, saŭ împedeca, arătându-ne rezultatele bune saŭ rele la cari individul saŭ popórele ajung fatalminte în ambele casuri.

Materie. Corpuri. Impărțirea lor.—Fizica și chimia se ocupă cu materia. Pentru a puté vedea asemĕnarea și deosebirea ce există între ele, să vedem mai întâiŭ ce trebue să înțelegem prin materie. Universul este spațiul infinit dimpreună cu nenumĕratele corpuri cerescí, cari din timpuri fără început și fără sfârșit plutesc într'însul.

Ceea-ce alcătuesce aceste corpuri se numesce *substanță* saŭ *materie*. Ea e caracterisată prin *întinderea în spațiŭ* (ocuparea unei porțiuni din spațiŭ prin dimensiunile sale) și prin *greutate*.

La acestea se adaogă și *nepenetrabilitatea*, adică proprietatea, în virtutea căreia douĕ corpuri uu pot ocupa în același moment același loc în spațiŭ; după cum vom vedé mai în urmă, acéstă proprietate nu e inerentă de cât atomului și moleculei.

Pământul, fiind un corp ceresc, este o mică porțiune limitată din acéstă materie. La suprafața sa găsim saŭ putem izola alte bucățele cu mult mai micí din materia ce-l alcătuesce, cari tóte se numesc corpuri, d. e. o piatră, un cal, o sĕmință, etc. sunt corpuri.

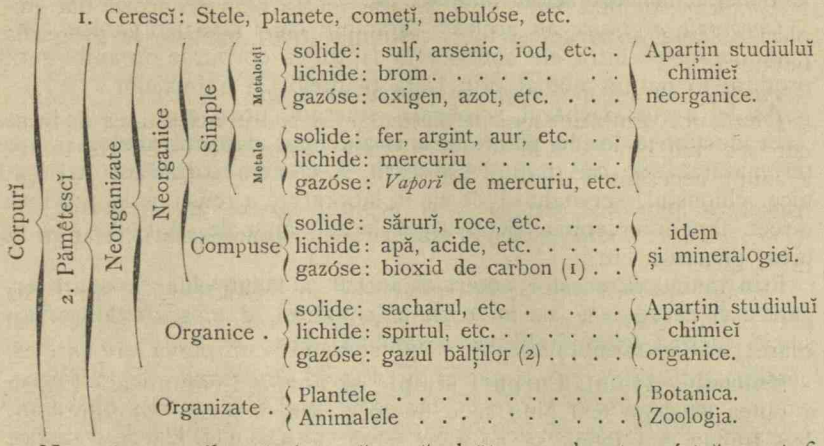
Corp este, prin urmare, o porțiune limitată de materie, așa dar totalitatea corpurilor alcătuesc materia, ce se află rĕspândită în univers.

Pentru a studia materia trebue să studiem corpurile.

Corpurile, deși formate din aceeaș materie, ni se prezintă cu caractere fórte variate, cu diferite forme și în diferite stări. Numirile ce

li se dau sunt fórte numeróse, ast-fel avem: corpurĭ cerescĭ, organizate, neorganice, simple, gazóse, etc.

Pentru a ne putea da sémă de înțelesul acestor numirĭ s'a alcătuit următorul tabloŭ, din care putem ușor vedea deosebirea ce există între ele.



Numaĭ corpurile pământescĭ, carĭ alcătuesc planeta nóstră, pot fi direct supuse mijlócelor nóstre de investigațiune.

Să nu credem însă că corpurile cerescĭ se sustrag cu totul cercetărilor ómenilor de sciință. Matematicele ne dau mijlócele de a afla volumul și densitatea lor; fizica ne arată forma și structura suprafeței lor prin instrumentele optice, iar spectroscopia ne indică natura elementelor din carĭ sunt compuse.

Corpurile pământescĭ se pot împărți în *organizate* și *neorganizate*.

Corpurile organizate sunt porțiunĭ de materie cu o formă exterióră bine definită, terminate de obiceiŭ prin linii curbe și cu o structură internă neuniformă prin faptul că sunt înzestrate cu diferite organe, carĭ la rîndul lor sunt constituite din celule saŭ derivate ale acestora (fibre, vase, etc.). Organele se deosebesc între dînsele atât prin structura lor particulară cât și prin compoziținea lor chimică (ast-fel rădăcina diferă de frunză, creerul diferă de ficat, etc.). In acéstă categorie de corpurĭ se coprind tóte plantele și animalele.

Corpurile neorganizate sunt porțiunĭ de materie, cu o formă exterióră accidentală (o piatră, o bucată de pământ, etc.), saŭ cu o formă exterióră bine definită, terminată prin linii drepte, cum sunt cristalele. Luând însă porțiunĭ din diferite părți ale acestor corpurĭ, vom constata că ele aŭ același aspect și aceeași compoziținea chimică.

Corpurile neorganizate se împart la rîndul lor în *neorganice* și *organice*.

(1) Acid carbonic.
(2) CH_4 = metan.

Corpurile neorganice se pot găsi saŭ în natură la suprafață saŭ în interiorul pămîntuluĭ, saŭ sunt preparate cu ajutorul puterilor carĭ există în natură, și pe care chimistul le póte întrebuința în acelașĭ fel în labaratorul sĕŭ.

In cazul întâiŭ avem: sarea, gipsul, marmora, etc.; iar în cazul al doilea: nichelul, acidul sulfuric, etc.

Corpurile organice aŭ aceleașĭ caractere ca și cele neorganice. Singura deosebire între ele conzistă în faptul că corpurile organice sunt produse în natură numaĭ prin viața plantelor și animalelor.

Ast-fel avem: zachărul, scrobeala, stearina, urea, etc.

Producțiunea lor în plante și animale fiind datorită acelorașĭ puterĭ naturale, de carĭ natura s'a servit la crearea corpurilor neorganice, chimistul, servindu-se de ele în laborator, a reușit a le produce direct, fără intervenirea vieței vegetale saŭ animale. Ast-fel s'a făcut urea, glicerina, etc.

Prin mânuirea acestor puterĭ chimistul a făcut chiar corpurĭ organice și neorganice, ce nu existaŭ în natură, d. e. acidul hidrofluosilicic, fucsina (clorhidratul de rozanilină), etc.

Molecule. Atomĭ. Corpurĭ simple și corpurĭ compuse.—Pentru a putea înțelege maĭ bine ce e un corp simplu și ce e un corp compus trebue maĭ întâiŭ să ne dăm sémă despre divizibilitatea corpurilor și prin urmare a materieĭ.

Materia póte fi divizată în mod mecanic (prin sdrobire, tăere, etc.) în părțĭ fórte micĭ.

Se fac foĭ de aur atât de fine în cât trebuesc suprapuse 25.000 pentru a avea grosimea de 1 mm.

Wolaston a făcut fire de platină, ce aŭ o grosime de $^1/_{200}$ mm., 200 metre din aceste fire cântăresc 1 ctgr., două-zecĭ kilometri de acest fir vor cântări un gram.

S'aŭ făcut fire de argint atât de subțirĭ în cât 1 metru cântărește numaĭ ogr ,008. Ele eraŭ aurite și grosimea stratuluĭ de aur de pe suprafața lor era abia a $^1/_{360}$ din diametrul acestuĭ fir, și prin urmare grosimea reală a acestuĭ strat era numaĭ $^1/_{800000}$ mm.

1 mgr. de carmin póte să coloreze un litru de apă (Carey-Lea) și fie-care picătură din acéstă apă conține o mică cantitate din acéstă substanță.

Puțin mosc pus pe o balanță încarcă multă vreme camera cu odórea sa, fără ca balanța să 'și piardă echilibrul, cea ce indică că cantitatea de mosc ce s'a răspândit în aer este atât de mică în cât nu póte fi apreciată prin acest instrument.

In 1 mm. cubic de sânge sunt 6.000.000 globule roșiĭ.

Sunt animalcule și cu deosebire vegetale microscopice atât de micĭ, în cât trebuesc mărite peste 2.000 orĭ pentru a fi vĕdute. Aceste ființe se nutresc, se mișcă și se reproduc; corpul lor este alcătuit din alte elemente și maĭ micĭ.

Cu mintea putem divide materia la infinit, în mod mecanic însă cea maĭ fină particulă ce putem obținea, conține nenumĕrate alte părțĭ maĭ micĭ, numite *molecule*, la carĭ nu putem ajunge pe calea acésta.

Aceste molecule sunt alcătuite din alte părticele și maĭ micĭ, numite *atomĭ*.

Atomul este prin urmare cea maĭ mică parte posibilă de materie,

a căruĭ existență ne este impusă prin rezultatele studiilor fizice și chimice.

Se admite că atomul are o formă geometrică anumită, o mărime și densitate particulară, de unde rezultă că putem avea maĭ multe feluri de atomĭ. Eĭ sunt însă extrem de micĭ, ast-fel un atom de Hidrogen cântăresce abia o gr., 000,000,000,000,000,000,000,2; iar diametrul unuĭ atom de oxigen este $\frac{0^{mm},01}{10,000,000}$ și într'un cub cu laturea $= \frac{0^{mm},01}{40,000}$ ar încăpea 60,000,000,000 atomĭ de oxigen, saŭ 210,000,000,000,000 atomĭ de hidrogen.

Atomiĭ se află într'o mișcare de vibrațiune continuă. Iuțéla cu care se fac vibrațiunile și amplitudinea acestora, depinde de energia mișcăreĭ. Acéstă energie stă în legătură strînsă cu temperatura atomuluĭ. Ea cresce cu ridicarea temperatureĭ, descresce cu scăderea eĭ și devine nulă la — 273°, când atomul intră în repaos.

Atomiĭ, de obiceiŭ nu vibréză izolațĭ; eĭ se asociază între dînșiĭ, în numĕr variat, și formézĕ moleculele în carĭ vibréză în mod uniform.

Puterea de atracțiune ce există între atomĭ se numesce *afinitate*.

O moleculă póte să fie formată din unul saŭ maĭ mulțĭ atomĭ de *acelașĭ fel*, și în casul acesta să numesce *moleculă simplă* saŭ *element*.

Corpul format din ast-fel de molecule, se numesce *corp simplu*. Dacă însă atomiĭ, carĭ constituesc moleculele nu sunt de acelașĭ fel, molecula se numesce *compusă*. Corpul format din ast-fel de molecule, se numesce *corp compus*.

Ast-fel fierul, sulful, oxigenul, etc. sunt corpurĭ simple; iar creta, zahărul, varul, etc., sunt corpurĭ compuse.

Puterea, care unesce tóte moleculele dintr'un corp se numesce *cohesiune*.

O moleculă, fie simplă saŭ compusă, formată din unul saŭ maĭ mulțĭ atomĭ, ocupă totușĭ un spațiŭ determinat, însă infinit de mic. Ast-fel *William Thomson* susține, că dacă s'ar putea mări o picătură de apă (care are moleculele făcute din câte doĭ atomĭ de hidrogen și unul de oxigen) așa în cât să ajungă mărimea pămîntuluĭ, atomiĭ de hidrogen ar avea în acest caz mărimea alicelor de plumb, iar ceĭ de oxigen mărimea unor mingĭ.

O. E. Meyer în 1876 a dat următórele rezultate pentru a arăta mărimea relativă a volumuluĭ molecular al câtor-va corpurĭ principale:

	Diametrul moleculeĭ	Volumul moleculeĭ (presupusă sferică)
Bioxid de carbon	1,14	0,779
Clor	0,96	0,459
Bioxid de sulf	0,80	0,271
Amoniac	0,45	0,049
Vaporĭ de apă	0,44	0,046

Lothar Meyer susține că în genere diametrul uneĭ molecule pentru numerósele substanțe studiate, variază de la $0^{mm},000001$ până la $0^{mm},0000001$ la temperatura de 20° și presiunea normală.

Aflându-se prin calcul cu multă aproximațiune numĕrul atomilor dintr'un centimetru cubic de hidrogen și putându-se ușor cântări greutatea acestuia s'a ajuns a se determina greutatea uneĭ molecule de hidrogen.

O moleculă de hidrogen $(H_2) = \frac{0^{mgr},0835\ (1)}{21 \times 10^{18}} = \frac{4}{10^{21}} =$

$0^{gr},000,000,000,000,000,000,000,4$

William Thomson a calculat că în corpurile simple saŭ compuse distanțele dintre molecule variază de la $\frac{0^{mm},01}{5,000,000}$ până la $\frac{0^{mm},01}{100,000,000}$

Numĕrul atomilor, carĭ constituesc moleculele corpurilor simple este variabil. Se cunosc molecule carĭ aŭ unul, douĭ, treĭ, etc. până la șése atomĭ.

Găsim molecule cu un singur atom, la mercuriŭ, zinc, etc.
molecule cu douĭ atomĭ, la oxigen, azot, hidrogen, etc.
molecule cu treĭ atomĭ, la ozon.
molecule cu patru atomĭ, la fosfor, arsenic, etc.
molecule cu cincĭ atomĭ, necunoscute.
molecule cu șése atomĭ, la sulf (la + 600°).

Pentru ca să avem molecula unuĭ corp compus trebue să avem într'însa cel puțin doĭ atomĭ diferiți, ast-fel: sarea de bucătărie are moleculele făcute din câte un atom de clor și unul de sodiŭ; o moleculă de apă este făcută din doĭ atomĭ de hidrogen și unul de oxigen; o moleculă de spirt (alcool) e făcută din doĭ atomĭ de carbon, șése atomĭ de hidrogen și unul de oxigen.

Numĕrul atomilor în moleculele compuse póte fi orĭ-cât de mare.

Schützenberger susține că o moleculă de albumină e formată din 196 atomĭ: $C_{60}\ H_{100}\ O_{20}\ Az_{16}$.

Drechsler a izolat din ficatul de pesce substanța numită *iecorina*, ale căreĭ molecule sunt formate din câte 305 atomĭ: $C_{105}\ H_{185}\ O_{46}\ Az_3\ S\ Ph_3\ Na_3$.

Griffiths, a obținut o *globulină*, cu formula $C_{621}\ H_{814}\ Az_{17}\ S\ O_{169}$ decĭ cu 1780 atomĭ în moleculă.

Simbol. Formule și ecuațiuni chimice.— Se cunosc până în prezent 66 corpurĭ simple, avênd fie-care un nume special.

Pentru a evita greutățile de scriere ale acestor nume, s'a admis a se reprezenta prin litera începĕtóre a numeluĭ, numită *simbol* s. e. Oxigenul se represintă prin simbolul O, Sulful prin S, Hidrogenul prin H, Carbonul prin C.

Fiind-că însă maĭ multe dintre aceste nume se încep cu aceeașĭ literă, pentru a puté fi deosebite în scris, se formézĕ simbolul nu numaĭ din litera începĕtóre, dar din acésta urmată de o a doua literă din nume și scrisă în caractere micĭ s. e. aluminiu = Al, argintul = Ag, arsenicul = As, cuprul = Cu, calciu = Ca, ferul = Fe, zincul = Zn, etc.

Pentru reprezentarea uneĭ molecule, scriem unul lângă altul simbólele corpurilor simple, din care e formată; ast-fel clorura de natriŭ, formată din clor și natriŭ se scrie Na Cl. Fórte adese-orĭ însă în moleculele compuse se găsesc maĭ mulțĭ atomĭ de acelașĭ fel Numĕrul lor se arată prin o cifră scrisă la drépta simboluluĭ.

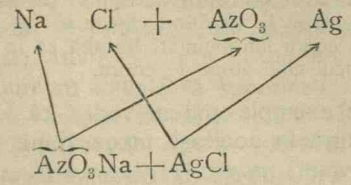
(1) $0^{mgr},0835$ = greutatea unuĭ centimetru cubic de hidrogen.
21×10^{18} (21 trilióne) = atomiĭ ce se află într'un centimetru cubic de hidrogen.
Datele relative la numĕrul atomilor dinir'un volum óre-care s'aŭ căpĕtat din studiul fizic al gazelor.

Ast-fel molecula de apă formată din un atom oxigen și doĭ atomĭ hidrogen se scrie: H_2O, iar molecula aciduluĭ sulfuric, formată din 1 atom sulf, 4 atomĭ oxigen și 2 atomĭ hidrogen, se scrie $SO_4 H_2$. Acestea se numesce *formule chimice*.

Punênd într'o soluțiune de sare de bucătărie (Na Cl) o cantitate óre-care din o soluțiune de azotat de argint (Az O_3 Ag), vedem că soluțiunea se turbură și după cât-va timp se adună la fundul vasuluĭ un corp alb (Ag Cl), iar în soluțiune rămâne disolvată o sare incoloră, care nu maĭ conține clor, nicĭ argint, numită azotatul de sodiu (Az O_3 Na).

S'a întêmplat în acest caz o schimbare numită *reacțiune*, prin faptul că atomul de sodiu a fost înlocuit prin argint în molecula de sare de bucătărie, iar argintul din molecula azotatuluĭ de argint a fost înlocuit prin sodiu.

Reacțiunea acésta se póte representa prin modul următor:



ceea ce se póte aședa maĭ bine:

$$Na\ Cl + Az\ O_3\ Ag = Az\ O_3\ Na + Ag\ Cl.$$

In acest caz observăm că de amêndouĕ părțile semnuluĭ = avem acelaș fel și acelaș numĕr de atomĭ; avem prin urmare o *egalitate* saŭ *ecuațiune chimică*.

Numĕrul moleculelor se reprezintă printr'o cifră scrisă la stânga lor, ast-fel douĕ molecule de acid clorhidric se scriŭ 2HCl.

Greutatea moleculară și greutatea atomică. — Din faptul că atomiĭ aŭ un volum variabil, ce conține o cantitate anumită de materie, rezultă că fie-care atom are o greutate deosebită. Cel maĭ ușor dintre toțĭ atomiĭ este atomul de hidrogen, care cântărește abia o gr., 000,000,000,000,000,000,000,2. Din cauza acésta el s'a luat ca unitate de mĕsură pentru esprimare greutăților celor-l-alțĭ atomĭ.

Ast-fel atomul de hidrogen fiind luat = 1 avem:

H = 1, O = 16, S = 32, Fe = 56, Hg = 200, etc. adică atomul de O cântărește de 16 orĭ maĭ mult de cât cel de Hidrogen, atomul de S de 32 orĭ, cel de Fe de 56 orĭ, etc.

De fapt nu se cântăresc atomiĭ, nicĭ moleculele pentru a se afla greutățile lor, ci aceste raporturĭ reies din comparațiunea datelor căpĕtate în studiul analitic al corpurilor.

Ast-fel în 100 gr. marmoră găsim 40 gr. Calciu, 12 gr. Carbon și 48 gr. Oxigen, ceea-ce se póte reprezenta în modul următor:

CO_3 Ca (Carbonat de calciu).

In 18 gr. apă găsim 16 gr. Oxigen și 2 gr. Hidrogen, ceea-ce se póte reprezenta prin formula:

$H_2 O$.

Aruncând 23 gr *Na* în acéstă apă vom căpăta 1 gr. H. și ne va rămânea 40 gr. Na OH (hidrat de natriu), corp ce rezultă prin substituirea unuĭ atom de natriu în locul unuĭ H al apeĭ, cu tóte că cântăresce de 23 orĭ maĭ mult.

Calcinând carbonatul de calciu, el se desface în 56% var nestins (oxid de calciu) și 44% gaz bioxid de carbon, ceea ce se póte reprezenta prin ecuațiunea urmétóre:

$$CO_3\ Ca = Ca\ O + CO_2$$

Dacă luăm Sulfat de cupru (piatră vênătă) 159 gr., disolvate în apă și vom introduce în acéstă soluție o vergea de zinc de 65 gr. vom vedea că soluțiunea albastră a sulfatuluĭ de cupru devine incoloră în momentul în care tot zincul a dispărut, intrând în combinație, iar pe fundul vasuluĭ se va depune un strat metalic de cupru. Acest deposit de cupru va cântări tocmaĭ 63 gr. pe când uscând sarea incoloră disolvată în apă, vom căpăta 161 gr. sulfat de zinc, în locul celor 159 gr. sulfat de cupru întrebuințat. Rezultă că în molecula sulfatuluĭ un atom de zinc a luat locul unuĭ atom de cupru.

Din aceste puține exemple putem vedea că corpurile simple, în orĭ-ce combinație, intră în aceleași proporțiunĭ, ceea-ce a făcut să se numéscă aceste valorĭ *numerĭ proporționalĭ*.

Sciința a probat că numeriĭ proporționalĭ aĭ corpurilor simple, găsite prin analisă coincid exact cu greutățile atomice ale acelorași corpurĭ găsite pe alte căĭ.

Suma greutăților atomilor, carĭ alcătuesc o moleculă simplă saŭ compusă, se numesce *greutate moleculară*. Ast-fel greutatea moleculară a hidrogenuluĭ = 2, din cauză că molecula conține 2 atomĭ; avênd fie-care greutatea = 1.

Clorura de sodiu are greutatea moleculară = 58,5.

$$\begin{matrix} Na\ Cl = Na + Cl \\ 58{,}5 = 23 + 35{,}5 \end{matrix}$$

Sulfatul de calciu (gipsul) are o greutate moleculară = 136.

$$\begin{matrix} SO_4\ Ca = S + O_4 + Ca \\ 136 = 32 + 16 \times 4 + 40 \end{matrix}$$

Valența atomilor. — Nu toțĭ atomiĭ aŭ aceeași valóre în combinațiunile lor. Ast-fel dacă observăm moleculele următóre:

$Cl\ H$,	OH_2,	AzH_3,	$C\ H_4$
acid clorhidric.	apă.	amoniac.	metan (gazul bălților).

putem vedea că clorul se combină cu un singur atom de hidrogen, oxigenul cu doĭ, azotul cu 3 și carbonul cu 4. Așa dar oxigenul valorézĕ de două orĭ maĭ mult de cât clorul față de hidrogen, azotul de treĭ orĭ și carbonul de 4 orĭ. Acest fapt se maĭ póte exprima dicênd că *capacitatea de saturațiune* a oxigenuluĭ e de 2 orĭ maĭ

mare de cât a cloruluĭ, a azotuluĭ de treĭ orĭ și a carbonuluĭ de 4 orĭ. Capacitatea de saturațiune se maĭ numesce și *valența* elementuluĭ.

Acéstă valență a corpurilor citate maĭ sus se păstréză și în diferite alte combinațiunĭ s. e:

$Cl\ Cl$	$O\ Cl_2$	$Az\ Cl_3$	$C\ Cl_4$	$Ph\ Cl_5$
Clorura de clor (o moleculă de clor)	Biclorura de oxigen (anhidrida hipoclorósă)	Triclorura de azot	Tetraclorura de carbon	Pentaclorura de fosfor

Corpurile carĭ, întocmaĭ ca clorul se combină cu un atom de hidrogen, se numesc *monovalente* și se însemnéză prin o linie la drépta simboluluĭ lor: Cl^{I}, Br^{I}, I^{I}, Na^{I}, etc.

Corpurile carĭ se combină cu 2 atomĭ de hidrogen, saŭ de orĭ-care al corp monovalent, se numesc *bivalente* și se însemnéză prin 2 liniĭ: O^{II}, S^{II}, Ca^{II}, etc.

Mergênd maĭ departe avem:

Corpurĭ trivalente: Az^{III}, Bo^{III}, Au^{III}, etc.

Corpurĭ tetravalente: C^{IV}, Si^{IV}, Sn^{IV}, etc.

Corpurĭ pentavalente: Ph^{V}, As^{V}, Ta^{V}, etc.

Corpurĭ hexavalente: Mo^{VI}.

S'a indicat și corpurĭ cu o valență superióră.

Valența nu este un caracter fix al atomilor. Ea póte cresce saŭ scădea cu diferitele condițiunĭ în carĭ se găsesce atomul, ast-fel fosforul póte fi tri-și pentavalent d. e: $PhCl_3$, (triclorura de fosfor), $PhCl_5$ (pentaclorura de fosfor); iodul în combinațiunile luĭ cu Cl póte fi mono-și trivalent: Cl I (monoclorura de iod), Cl_3I (triclorura de iod).

S'a observat însă că corpurile monovalente pot deveni tri-penta-hepta valente, păstrând așa dar o valență în tot-d'a-una impară, d. e:

$Cl^{I}—O^{II}—H^{I}$
Acid hipocloros

$Cl^{III}(=O^{II})(—O^{II}—H^{I})$
Acid cloros

$Cl^{V}(=O^{II})(=O^{II})(—O^{II}—H^{I})$
Acid cloric

$Cl^{VII}(=O^{II})(=O^{II})(=O^{II})(—O^{II}—H^{I})$
Acid percloric

Tot ast-fel la cele bivalente valența póte cresce numaĭ în mod pereche s. e.

$S^{II}(—Cl^{I})(—Cl^{I})$
Biclorura de sulf

$S^{IV}(=O^{II})(=O^{II})$
Bioxid de sulf

$S^{VI}(=O^{II})(=O^{II})(=O^{II})$
Trioxid de sulf.

Sunt însă unele corpurĭ, de și fórte puține la numĕr, carĭ pot trece de la o valență pereche la alta nepereche saŭ vice-versa. s. e.:

$Az^{III}(—Cl^{I})(—Cl^{I})(—Cl^{I})$
Triclorura de azot

$Az^{IV}(=O)(=O)$
Hipoazotida
(în care azotul are valența pereche)

$Az^{V}(=O'')(=O'')(—O''—H')$
Acid azotic

Bazați pe valența elementelor putem să ne dăm sémă nu numaĭ de felul și numĕrul atomilor, ce intră într'o moleculă, dar și de mo-

dul cum sunt grupați, arătând legăturile, ce există între fie-care din atomii, ce constituesc molecula.

In acest caz dacă voim a reprezenta în scris o moleculă óre-care, *formula chimică* ordinară (vedĭ pag. 9) nu e suficientă; pentru a arăta modul de grupare al atomilor, 'i scriem pe aceștia legați prin valențele lor; în casul acesta formula se numesce *rațională* saŭ *formula de constituție*.

Formula chimică ordinară	Formula chimică rațională
Apa . . . H_2O	$H'—O''—H'$
Amoniac . AzH_3	$Az\begin{matrix}^{III}—H'\\ —H'\\ —H'\end{matrix}$
Gips . . . SO_4Ca	$\begin{matrix}O''=\\ O''=\end{matrix}S^{VI}\begin{matrix}—O''—\\ —O''—\end{matrix}Ca^{II}$

Formulele raționale sunt deduse în mod natural din studiul reacțiunilor și proprietăților fizice ale corpurilor. Ele sunt de mare însemnătate cu deosebire în chimia organică.

NUMELE	Simbolul atomuluĭ și valența luĭ	Greutăți atomice după L. Meyer și Seubert			Căldurĭ specifice
		Intrebuințate de obiceiŭ	H=1	O=1	
1 Aluminiŭ	$Al^{III, IV}$	27,0	27,04	1,694	0,2143
2 Argint.	Ag^{I}	108,	107,66	6,7456	0,0560
3 Arsen	$As^{III, V}$	75,	74,9	4,693	0,0814
4 Aur	$Au^{I, III}$	196,7	196,2	12,29	0,0324
5 Azot (Nitrogen) . .	$Az{=}N^{III, V}$	14,	14,01	0,8779	(0,36)
6 Bariŭ	Ba^{II}	137,	136,86	8,575	(0,047)
7 Beriliŭ	$Be^{II, III}$	9,1	9,08	0,569	0,4079
8 Bismut	$Bi^{III, V}$	208,	207,5	13,00	0,0308
9 Bor	$Bo^{III, V}$	11,	10,9	0,683	0,366 la 233°
10 Brom	$Br^{I, III, V, VII}$	80,	79,76	4,997	0,0843
11 Cadmiŭ	Cd^{II}	112,	111,7	7,00	0,0567
12 Calciŭ	Ca^{II}	40,	39,91	2,501	0,167
13 Carbon	$C^{IV, (II?)}$	12,	11,97	0,7502	0,459 la 985°
14 Ceriŭ	$Ce^{III, IV}$	141,	141,2	8,847	0,0448
15 Cesiŭ	Cs^{I}	133,	132,7	8,315	—
16 Clor	$Cl^{I, III, V, VII}$	35,5	35,37	2,2159	(0,18)
17 Cobalt	$Co^{II, IV}$	59,	58,6	3,67	0,1076
18 Crom	$Cr^{IV, VI}$	52,5	52,45	3,284	0,100
19 Cupru	Cu^{II}	63,	63,18	3,959	0,0952
20 Fer	$Fe^{II, IV, VI}$	56,	55,88	3,501	0,1138

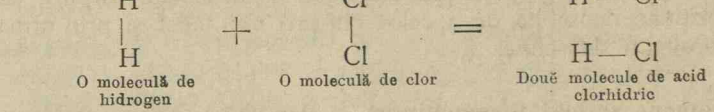
NUMELE	Simbolul atomului și valența lui	Greutăți atomice după L. Meyer și Seubert			Călduri specifice
		Intrebuințate de obiceiŭ	H = 1	O = 1	
21 Fluor	Fl I	19,	19,06	1,194	(0,26)
22 Fosfor	Ph III, V	31,	30,96	1,940	0,1895
23 Galiŭ	Ga IV	69,	69,9	4,38	0,079
24 Germaniŭ	Ge IV	72,31	—	—	—
25 Hidrogen	H I	1,	1,—	0,06265	(0,23)
26 Indiŭ	In III	113,4	113,4	7,108	0,0569
27 Iod	I I, III, V, VII	127,	126,54	7,9284	0,0541
28 Iridiŭ	Ir II, IV, VI	193,	192,5	12,06	0,0326
29 Lantan	La IV	139,	138,5	8,680	0,0449
30 Litiŭ	Li I	7,	7,01	0,439	0,9408
31 Magneziŭ	Mg II	24,	23,94	1,500	0,2499
32 Mangan	Mn II, IV, VI, VII	55,	54,8	3,43	0,1217
33 Mercuriŭ (Hidrargir)	Hg I, II	200,	199,8	12,52	0,0319
34 Molibden	Mo IV	96,	95,9	6,01	0,0722
35 Natriŭ (Sodiŭ)	Na I	23,	22,995	1,4408	0,2934
36 Nichel	Ni II, IV	58,8	58,6	3,67	0,1082
37 Niobiŭ	Nb I	94,—	93,7	5,87	—
38 Osmiŭ	Os II, IV, VI, VIII	199,—	195,—	12,2	0,0311
39 Oxigen	O II	16,—	15,96	1,00	(0,25)
40 Paladiŭ	Pd II, IV, VI	106,5	106,2	6,66	0,0593
41 Platina	Pt II, IV, VI	197,18	194,34	12,177	0,0324
42 Plumb	Pb II, IV	207,—	206,39	12,932	0,0314
43 Potasiŭ (Kaliŭ)	K I	39,—	39,03	2,446	0,1655
44 Rodiŭ	Rh II, IV, VI	104,—	104,1	6,52	0,0580
45 Rubidiŭ	Rb I	85,—	85,2	5,34	(0,077)
46 Ruteniŭ	Ru II, IV, VI, VIII	104,—	103,5	6,49	0,0611
47 Scandiŭ	Sc	—	43,97	2,755	—
48 Seleniŭ	Se II, IV, IV	79,—	78,87	4,942	0,0762
49 Siliciŭ	Si IV	28,—	28,0	1,754	0,203 la 232°
50 Sulf	S II, IV, VI	32,—	31,98	2,0037	0,1776
51 Staniŭ	Sn IV	118,—	117,35	7,353	0,0562
52 Stibiŭ (Antimoniŭ)	Sb III, V,	120,—	119,6	7,494	0,0508
53 Strontiŭ	Sr II	87,5	87,3	5,47	(0,074)
54 Tantal	Ta VI	182,—	182,—	11,42	—
55 Telur	Te II, IV, VI	128,—	126,7	8,00	0,0474
56 Terbiŭ	Tb	(150)	—	—	—
57 Thaliŭ	Tl I, III	204,—	203,7	12,76	0,0336
58 Thoriŭ	Th IV	231,5	231,96	12,534	—

(*) Intrebuințată în sărurile de potasiŭ.

ACADEMIA DE ARHITECTURA - BIBLIOTECA

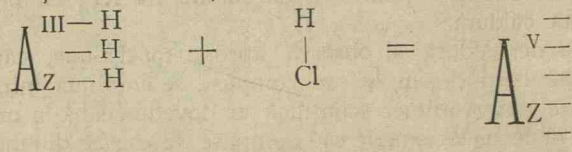
NUMELE	Simbolul atomului și valența lui	Greutăți atomice după L. Meyer și Seubert			Călduri specifice
		Intrebuințate de obiceiŭ	H = 1	O = 1	
59 Titan	Ti IV	48,—	50,25	3,15	(0,13)
60 Uran	Ur IV, V, VI	240,—	239,8	15,03	0,0276
61 Vanadin	V III, V	51,2	51,1	3,20	—
62 Wolfram (Tungsten) .	W IV, VI	184,—	183,6	11,50	0,0334
63 Yterbiŭ	Yb	173,—	172,6	10,81	—
64 Yttriŭ	Y IV	89,—	89,6	5,61	—
65 Zinc	Zn II	65,—	64,88	4,065	0,0955
66 Zirconiŭ	Zr IV	90,—	90,4	5,66	0,0662
67 Erbiŭ (*)	E II	169,—	169,—	10,40	—
68 Didim	Di IV	145,—	145,—	9,09	0,0456
69 Holmium	—	—	—	—	—
70 Samarium. . . .	Sa	150,—	150,—	—	—
71 Thulium (**) . .	—	—	—	—	—

Combinațiune și descompunere.—Când doĭ saŭ maĭ mulți atomĭ se unesc pentru a da nascere uneĭ molecule (și prin urmare unuĭ corp) cu proprietăți nouĕ, dicem că ele *s'aŭ combinat* saŭ aŭ format *o combinațiune*, d. e.



O moleculă de hidrogen — O moleculă de clor — Două molecule de acid clorhidric

Combinațiunile se fac și cu atomiĭ din molecule compuse d. e.



Amoniac — Acid clorhidric — Clorura de amoniŭ

In acest cas valența azotuluĭ s'a ridicat de la 3 la 5.

Nu tot-d'a-una când punem corpurile unul lângă altul, atomele lor se combină. Ast-fel luând pulbere fină de fer și de sulf și amestecându-le orĭ-cât de bine împreună, ele nu se vor combina și le vom putea separa cu ușurință. In casul acesta avem numaĭ un *amestec*, iar nu o combinațiune.

(*) Acestea cincĭ din urmă, după cerceterile noĭ, par a fi amestecurĭ de alte corpurĭ simple.

(**) Elementul *x (?) Soret.*

Trecênd pe d'asupra amestecului cu un magnet, vom putea să izolăm ferul; spălându'l cu sulfura de carbon (CS_2) vom lua sulful prin disolvare.

Dacă însă încălḑim puțin acest amestec, el se aprinde și desvoltă multă căldură și lumină. In timpul acesta sulful și fierul se combină, formând sulfura de fier (Fe+S=Fe S).

Transformând sulfura de fier în pulbere fină, nici cu magnetul, nici cu sulfura de carbon nu mai putem să izolăm ferul și sulful (1).

Sulfura de fer e prin urmare o combinațiune a sulfului cu ferul, cu proprietăți nouĕ diferite de ale feruluĭ și sulfuluĭ din care s'a format.

Desfacerea uneĭ molecule compuse în elementele din care este formată, saŭ în alte molecule maĭ simple se numesce *discompunere* d. e.

$$\underset{\text{Carbonat de calciŭ}}{CO_3\ Ca} = \underset{\text{Bioxid de Carbon}}{CO_2} + \underset{\text{Oxid de Calciŭ}}{Ca\ O.}$$

Când douĕ molecule se influențéză una pe alta putem avea *o discompunere simplă* saŭ *o discompunere dublă*, d. e.

$$\begin{matrix} H-O-H & K \\ & + \\ H-O-H & K \end{matrix} = 2KOH + H_2 \quad \textit{discompunere simplă.}$$

2 molecule apă. 1 moleculă Potasiŭ (Kaliŭ). 2 molecule Hidrat de Potasiŭ. O moleculă Hidrogen.

$$\underset{\text{Azotat de argint}}{Az\ O_3\ Ag} + \underset{\text{Acid clorhidric}}{H\ Cl} = \underset{\text{Acid azotic}}{Az\ O_3\ H} + \underset{\text{Clorură de argint}}{Ag\ Cl} \quad \textit{discompunere dublă.}$$

Vedem că în tóte aceste discompuneri se nasc alte corpuri, cu o compoziție deosebită de a celor din cari s'aŭ făcut și prin urmare cu proprietăți deosebite.

Fenomene și legi termochimice.— Am vĕḑut maĭ sus că la combinarea sulfuluĭ cu ferul pentru a da sulfura de fer, s'a produs lumină și multă căldură.

Producerea de căldură se observă aprópe tot-d'a-una, când douĕ saŭ maĭ multe corpuri simple saŭ compuse se combină între ele.

Prin urmare observațiunea sciințifică ne dovedesce că în momentul când atomiĭ moleculelor simple saŭ compuse se desfac din moleculele în care se află pentru a forma molecula nouă, se produce de regulă căldură. Ast-fel când 2 gr. de H se combină cu 16 gr. O pentru a da 18 grame de apă în stare de vaporĭ, se produce o cantitate de căldură=58,200 calorii (2).

(1) Numaĭ când acéstă sulfură conține puțin fer liber, póte să fie atrasă de magnet.

(2) Caloria este unitatea, cu care se măsóră căldura. Ințelegem prin calorie cantitatea de căldură, ce o întrebuințéză 1 gr. apă pentru a-și ridica temperatura de la 0° la 1°. Pentru 1 kgr. (=1000 gr.) acéstă căldură va fi de 1000 orĭ maĭ mare; și în cazul acesta avem o calorie mare: 1 cal. mare=1000 cal. (micĭ).

Prin urmare ecuațiunea, care ne arată formarea apeĭ din H și O ar trebui să se scrie:

$$\underset{2\text{ gr.}}{H_2}+\underset{16\text{ gr.}}{O}=\underset{18\text{ gr.}}{H_2O}+58{,}200\text{ cal.}$$

Tot observațiunea sciințifică ne dovedesce că, pentru a discompune 18 gr. vaporĭ de apă în O și H, nu putem face acésta fără a întrebuința întocmaĭ aceeașĭ cantitate de căldură adică 58,200 cal.

$$\underset{\substack{18\text{ gr. apă}\\ \text{în vaporĭ}}}{H_2O}+58{,}200\text{ cal.}=\underset{2\text{ gr.}}{H_2}+\underset{16\text{ gr.}}{O}$$

Producerea apeĭ se face cu desvoltare de căldură, iar discompunerea sa cu absorbire de căldură. Acest fapt e general tuturor combinațiunilor și discompunerilor.

Cum explică sciința aceste fenomene?

Fizica tinde a ne dovedi că cauzele diferitelor fenomene, precum. căldura, lumina, electricitatea, etc., sunt nisce mișcărĭ moleculare și se pot transforma unele într'altele.

Incălḑind un metal el devine luminos d. e. ferul topit, argintul topit, etc., prin faptul că căldura s'a transformat în lumină.

Descărcând o butelie electrică printr'o sîrmă subțire de aramă, acésta se încălḑesce și de multe orĭ se și topesce; prin urmare electricitatea s'a transformat în căldură.

Am vĕḑut maĭ sus că atomiĭ sunt într'o mișcare continuă de vibrațiune. Diferitele felurĭ de atomĭ aĭ moleculelor simple nu se mișcă cu aceiașĭ iuțélă (în aceleașĭ condițiunĭ de temperatură și presiune). Iuțéla de mișcare a atomilor se maĭ numesce și *energie chimică*. Când atomiĭ se combină pentru a forma molecule compuse, eĭ nu-și maĭ păstrézĕ energia, ce aŭ avut'o în moleculele simple, ci pot să piardă o parte din ea saŭ să o măréscă cu o cantitate óre-care.

S. e. dacă punem un volum de oxigen, avênd o energie e, în contact cu 2 volume de hidrogen, ce aŭ o energie e' vom avé:

$$\underset{\text{Amestec}}{(e+e')}=E \qquad \left(\text{adică în atomĭ}\begin{cases} O+H_2 \\ e+e' \end{cases}\right)$$

Dacă provocăm printr'o scînteiă electrică combinațiunea acestor două gaze se va produce o moleculă (1) de apă și o cantitate de căldură = 58,200 cal.

Energia moleculeĭ de apă fiind egală cu E', vom avé:

$$\underset{\text{Combinație}}{e+e'}=E' \text{ însă } E>E'.$$

Cantitatea cu care E întrece pe E' este 58,200 cal., deci E—E' = 58,200.

(1) Saŭ în volume: un volum oxigen+două vol. hidrogen=un vol. vaporĭ apă.

$$nO+nH_2=nH_2O$$

Energia chimică se transformă prin urmare în căldură, întocmaĭ după cum energia de mișcare se transformă în acelașĭ mod.

Așa d. e: Un glonte aruncat din pușcă cu o putere óre-care și care prin urmare se mișcă cu o mare energie, fiind oprit în mod brusc printr'un perete de metal, să încălḑesce atât de mult în cât se topesce și curge în picăturĭ, așa dar energia da mișcare s'a transformat în căldură.

Acelaș lucru se întâmplă și cu atomiĭ în vibrațiune. Când atomiĭ de Hidrogen și Oxigen, carĭ aŭ energiile e și e' se combină pentru a vibra împreună într'o moleculă de apă, energia lor în acest caz e scăḑută și maĭ mică de cât suma $e + e'$. Diferința $= E - E'$ ($E' = \overbrace{e + e'}^{\text{combinație}}$; $E = \overbrace{e + e'}^{\text{amestec}}$) se transformă în căldură și este egală cu 58,200 cal.

Tóte reacțiunile de felul acesteia, la care se desvoltă căldură, se numesc *exoterme* și corpurile carĭ se nasc prin ast-fel de reacțiunĭ se numesc *combinațiunĭ exoterme*. Atomiĭ din moleculele lor aŭ o energie chimică maĭ mică de cât atomele din moleculele, din carĭ s'aŭ format și prin urmare stabilitatea lor e maĭ mare de cât a moleculelor din care s'aŭ format din cauză că ele aŭ trebuință de o energie mare pentru a fi descompuse.

O reacțiune exotermă, odată provocată prin o mică cantitate de energie, se continuă de la sine până la terminarea eĭ.

Sunt alte corpurĭ în numĕr maĭ mic, care în timpul formăreĭ lor, absorb căldură. Așa d. e. un volum de H combinându-se cu 1 volum vaporĭ de I, pentru a produce acid iodhidric (HI), are trebuință de o cantitate de căldură=7000 cal.

$$H + I = HI - 7000 \text{ cal.}$$

Ast-fel de reacțiunĭ se numesc *endoterme* și corpurile ce iaŭ nascere din ele se numesc *combinațiunĭ endoterme*. In moleculele combinațiunilor endoterme energia chimică e maĭ mare de cât acea a moleculelor din care s'aŭ format și prin urmare stabilitatea lor e cu mult maĭ mică.

Combinațiunile endoterme se descompun cu mare ușurință perḑênd o parte din energia lor sub formă de căldură. Descompunerea lor se face maĭ în tot-d'a-una cu violență și se numesce *exploziune*, așa dară combinațiunile endoterme sunt adese-orĭ *corpurĭ explozibile*.

O reacțiune exotermă nu se produce de cât numaĭ pe cât timp ĭ dăm energia necesară d. e. prin căldură. Incetând a face acésta, reacțiunea se opresce.

Partea chimieĭ care se ocupă cu tóte fenomenele calorice, carĭ însoțesc reacțiunile chimice se numesce *termochimie*. *Berthelot* a stabilit maĭ multe *legĭ termochimice*, între care maĭ principale sunt următórele:

1. Totalitatea transformărilor chimice și fizice, ce s'aŭ petrecut

Biblioteca Centrală Pedagogică Bucureștĭ 2

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "CAROL I" BUCUREȘTI

într'o reacțiune se măsóră prin cantitatea de căldură, desvoltată în acea reacțiune, d. e. $H_2 + O = H_2O$ vapori + 58.200 cal.
$H_2 + O = H_2O$ lichidă + 69.000 cal.
2 gr. + 16 gr. = 18 gr.

aceste 69.000 cal. reprezintă pe 58.200 cal. provenite din transformarea chimică + 10,800 provenite din transformarea fizică a vaporilor în lichid.

2. Dacă amestecăm mai multe corpuri la un loc fără a le da energie (prin căldură, electricitate, lumină, etc.) dintre tóte reacțiunile posibile între aceste corpuri, se va produce numai aceea, în care se desvoltă cantitatea cea mai mare de căldură, și prin care așa dară se produce corpul cel mai stabil, d. e. amestecând volume egale de H, Cl și I, vom obține numai HCl, care produce 22.000 cal. și nici de cum H I care absórbe 7.000 cal.

Cu ajutorul datelor termochimice putem să prevedem cu ușurință mersul diferitelor reacțiuni precum și unele din proprietățile corpurilor, ce iaŭ nascere, după condițiile în care facem aceste reacțiuni.

Asemănarea și deosebirea între fizică și chimie. — Am vĕdut că tóte corpurile, fie simple saŭ compuse (și prin urmare materia) sunt formate din atomi, reuniți în centre de vibrațiune numite molecule.

Cu studiul moleculelor și al atomilor se ocupă *fizica* și *chimia*, fie-care din aceste sciințe însă le studiază din alt punct de vedere.

Pentru a vedea mai bine faptele de care se ocupă fizica și chimia, să luăm un exemplu:

Când moleculele, din care e format un corp, în mișcarea lor fac între 18 și 23.000 vibrațiuni pe secundă, pot impresiona prin intermediul aerului organul auduluĭ, producênd sensațiunea sunetuluĭ.

Dacă prin ajutorul căldureĭ mărim energia de vibrațiune a acestor molecule, așa în cât numĕrul vibrațiunilor să crésca de la 23.000 până la câte-va milióne pe secundă, observăm că corpul 'și mărésce volumul și temperatura, pe când densitatea sa scade. Corpul, nu mai impresionéză simțul auduluĭ, ci simțul tactuluĭ, dându-ne sensațiunea căldureĭ.

In acest caz moleculele corpuluĭ fiind însuflețite de o energie mai mare, adecă mișcându-se cu o iuțélă mai mare și vibrațiunile avênd amplitudini mai marĭ, urméză că și spațiul dintre molecule să crésca și prin urmare cresce și volumul total al corpuluĭ. Dacă facem să crésca și mai mult energia de vibrațiune până între 400 și 700 trilióne pe secundă, corpul devine luminos, impresionéză organul vederei și ne dă sensațiunea culorilor din spectru saŭ a lumineĭ albe.

In tóte aceste cazuri molecula rĕmâne neatinsă în ce privesce felul și numĕrul atomilor dintr'însa, numai distanțele dintre molecule și energia lor s'aŭ schimbat. Ast-fel de schimbări se numesc *fenomene fizice*. Sciința care se ocupă cu studiul acestor fenomene este *fizica*. Dacă însă corpul încălțit ar fi fost oxidul roșu de mercuriŭ

(Hg O), am fi observat că culórea luĭ roșie dispare, corpul e înlocuit treptat prin o substanță cenușie, lichidă, cu luciŭ metalic și vo latilă: mercuriul (Hg).

In cazul acesta molecula oxiduluĭ de mercur nu maĭ există; ea a fost descompusă, adecă desfăcută în corpurile simple din carĭ e formată: în mercur și oxigen. Mercurul a rĕmas în vas, iar oxigenul fiind gaz s'a depărtat.

$$2\ Hg\ O = 2\ Hg + O_2$$

Schimbările de felul acesta, carĭ distrug molecula, se numesc *fenomene chimice*. Sciința, care se ocupă cu studiul acestor fenomene se numesce *chimiă*.

Rezultă dar că fizica păstréză integritatea moleculeĭ, pe când chimia desface molecula, și cu elementele (atomiĭ) eĭ crează alte molecule maĭ simple saŭ maĭ complexe.

Analiză. Sinteză. — Numim *analiză*, desfacerea saŭ descompunerea unuĭ corp compus în corpurile simple din care e format. In realitate prin analiză descompunem moleculele compuse în molecule simple s. e.: Când am descompus oxidul de mercur în oxigen și mercur, am făcut analiza acestuĭ corp.

Analiza unuĭ corp o facem cu scopul de a ne da sémă de felul și numĕrul atomilor, carĭ compun molecula luĭ.

Când vrem să aflăm *numaĭ felul*, adică *calitatea* atomilor din moleculă, analiza se numesce *calitativă* d. e.

Trecênd un curent electric print'un voltametru cu apă căpătăm la polul + O iar la cel — H.

$$Apă = Oxigen + Hidrogen.$$

Când însă vrem să aflăm *și cantitatea* în care se găsesc corpurile simple în moleculă, facem *analiza cantitativă* s. e.

$$18\ gr.\ apă = 2\ gr.\ hidrogen + 16\ gr.\ oxigen,$$

ceea-ce se póte reprezenta prin formula: $H_2\ O = H_2 + O$

$18\ gr. = (2 \times 1)\ gr. + 16\ gr.$

Se numesce *separațiune* saŭ *analiză imediată* desfacerea unuĭ *amestec* în corpurile componente. d. e. Din bucata de granit se póte separa: feldspat, cuarț și mică; fie-care din acestea treĭ, sunt corpurĭ compuse și pot fi analizate în mod calitativ și cantitativ.

Din o lămâe se póte scóte: un oleŭ din cóje, un corp solid și acru din zémă, un corp, identic cu hârtia, numit celuloza, etc.

Fie-care din aceste corpurĭ aŭ aceeași compoziție calitativă.

Sinteza numim crearea unuĭ corp compus prin combinarea altor corpurĭ simple.

$$s.\ e.\ Cl_2 + Na_2 = 2\ Cl\ Na.$$

Nu tot-d'a-una este necesar să luăm molecule simple pentru a

forma un corp compus, ci putem să facem acésta servindu-ne de alte molecule mai puțin complexe de cât aceea pe care vrem să o preparăm, d. e.

$$\underset{\text{Acid clorhidric}}{H\,Cl} + \underset{\text{Amoniac}}{Az\,H_3} = \underset{\text{Clorura de amoniŭ}}{Az\,H_4\,Cl}$$

Prin sinteză s'aŭ obținut nenumărate corpurĭ, carĭ nu există în natură și dintre carĭ unele sunt de o mare însemnătate pentru necesitățile vieței.

Sinteza are un rol fórte însemnat mai cu sémă în chimia organică.

Principiul conservațiuneĭ materieĭ. — Când facem analiza saŭ sinteza unuĭ corp am vĕdut că faptele chimice pot fi representate prin formule, ast-fel:

$$\underset{18\text{ gr.}}{H_2O} = \underset{2\text{ gr.}}{H_2} + \underset{16\text{ gr.}}{O}$$

Observăm în acest caz că, suma cantităților ponderale a corpurilor în care s'a descompus apa este egală cu greutatea apeĭ descompuse.

De asemenea la o sinteză suma greutăților componentelor este egală cu greutatea corpuluĭ format, s. e.

$$\underset{(1+35,5)}{HCl} + \underset{[(14+3\times1)}{AzH_3} = \underset{53,5.}{AzH_4Cl}$$

Rezultă că atât la combinațiunĭ cât și la descompunerĭ, numĕrul atomilor rĕmânênd același în amêndoĭ termenii ecuațiuneĭ, și suma greutăților lor va rĕmânea neschimbată în ceĭ doĭ termenĭ. Acest fapt a fost stabilit mai întâĭ de către *Lavoisier*, care a dovedit că în reacțiunile chimice «*nimic nu se perde, nimic nu se creéză.*» Materia prin urmare nu se póte distruge și nicĭ nu se póte crea.

Legile combinațiunilor chimice. — Din observarea diferitelor combinațiunĭ chimice rezultă următórele treĭ legĭ:

1. *Legea proporțiunilor definite, numită și legea luĭ Proust*, după descoperitorul eĭ:

Pentru a forma un corp compus avem trebuință în tot-d'a-una de aceleași elemente, luate în aceleași proporțiunĭ, d. e.:

pentru a forma 18 gr. H_2O trebue să luăm în tot-d'a-una 2 gr. H și 16 gr. O. Daca am lua mai mult din unul din aceste douĕ corpurĭ componente, excesul rĕmâne necombinat, s. e.:

$$\underset{2\text{ gr.}}{H_2} + \underset{(2\times16)\text{ gr.}}{O_2} = \underset{18\text{ gr.}}{H_2O} + \underset{16\text{ gr.}}{O}$$

Acéstă lege se explică prin faptul că combinațiunile se fac între atomĭ; atomul fiind insecabil (nu se póte desface în părți mai micĭ), intră în combinațiunĭ în tot-d'a-una cu aceiași greutate caracteristică.

2. *Legea proporțiunilor multiple*, numită și *Legea lui Dalton*, după descoperitorul ei:

Două corpuri simple, combinându-se unul cu altul, pot da nascere la mai multe combinațiuni, d. e.:

$$Cl_2 + I_2 = 2I\,Cl \quad \text{sau} \quad 3Cl_2 + I_2 = 2I\,Cl_3$$
$$(2\times35,5) + (2\times127) = (2\times162,5) \qquad 3\times(2\times35,5) + (2\times127) = (2\times233,5)$$

In acest cas există tot-d'a-una un raport simplu între diferitele cantități ale unuia dintre componenți către aceeași greutate a celui-l-alt.

In casul de sus avem pentru 127 I: sau 35,5 Cl sau $(3\times35,5)$ Cl; așa dar, pe când cantitatea de iod rămâne aceeași, cantitatea de clor devine de 3 ori mai mare.

Acéstă lege se explică:

a) Prin faptul că atomii, intrând întregi în moleculă, vom găsi în ori-ce moleculă un multiplu al greutățeĭ lor atomice;

b) Combinațiunile multiple între 2 corpuri sunt o urmare a valențelor lor.

Ast-fel iodul, având o valență nepereche, póte fi sau monovalent și să se combine cu 1 atom de Cl sau trivalent, când se va combina cu 3 atomi de Cl, ceea ce face în greutate:

127 gr. iod pot să se combine cu 35,5 gr. Clor = I Cl
127 gr. » » » » » » 126,5 » » $I\,Cl_3$

3. *Legile volumelor numite și Legile lui Gay-Lussac (1809)*. Corpurile cari pot să se afle în stare gazósă se combină după următórele legi:

A) Când două gaze se combină, volumele ce intră în combinație ale fie-căruia din ele, sunt tot-d'a-una în raport simplu, s. e.

1 volum de clor se combină cu 1 volum de hidrogen, pentru a da 2 volume de acid clorhidric gazos.

1 volum de oxigen se combină cu 2 vol. de hidrogen, dând 2 volume de apă în vapori.

1 volum de azot se combină cu 3 vol. hidrogen pentru a da 2 volume de gaz amoniac.

Aceste exemple probéză că volumele gazelor, cari se combină sunt în raporturi simple între ele, ca: 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3.

După lucrările lui Avogadro și Ampère, admise ca pozitive în sciință, tóte corpurile gazóse, fie simple sau compuse aŭ acelaș numĕr de molecule în acelaș volum, prin urmare într'un litru de H, O, Az, CO_2, H_2O, etc. vom avea acelaș numĕr de molecule. Numĕrul atomilor, cari formézĕ aceste molecule rĕmâne însă variabil.

Când două volume de H se combină așa dar numai cu un volum de O, faptul se explică prin numĕrul moleculelor, ce aceste 2 gaze conțin, combinațiunea făcându-se de altminterea după legile proporțiunilor fixe și multiple.

Să presupunem că într'un volum x se află 100 molecule de un corp gazos óre-care, simplu sau compus. Vom avea:

$$100\,Cl_2 + 100\,H_2 = 200\,H\,Cl \quad (I)$$

saŭ în volume: 1 vol. + 1 vol. = 2 vol.

100 O_2 + (2×100)H_2 = 200 H_2O (II)

saŭ în volume: 1 vol. + 2 vol. = 2 vol.

100 Az + (3×100)H_2 = 200 AzH_3 (III)

saŭ în volume: 1 vol. + 3 vol. = 2 vol. (nota 1).

B) Volumul unuĭ corp compus obținut în stare gazósă este în raport simplu cu volumele componenților sĕĭ. Exemplele de maĭ sus ne dovedesc acésta.

Ast-fel la (I) raportul volumelor . . . . . $\frac{HCl}{Cl} = \frac{2}{1}$

și $\frac{HCl}{H} = \frac{2}{1}$; la (II) raportul volumelor . . . $\frac{H_2O}{H_2} = \frac{2}{2} = \frac{1}{1}$

și $\frac{H_2O}{O} = \frac{2}{1}$; la (III) raportul volumelor . . . $\frac{AzH_3}{H_3} = \frac{2}{3}$

și $\frac{AzH_3}{Az} = \frac{2}{1}$.

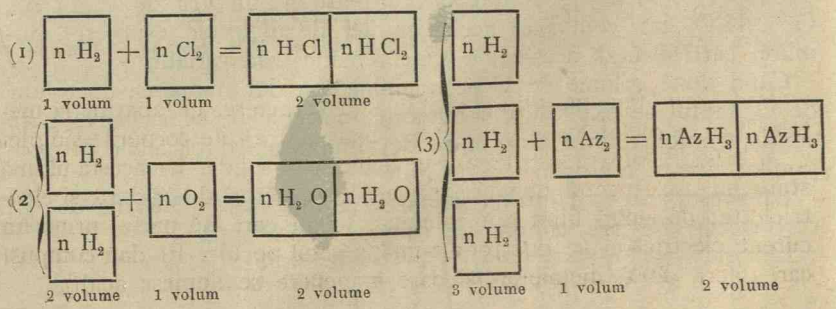
Se observă însă în acest cas că, dacă volumele componenților sunt egale, volumul compusuluĭ este egal cu suma volumelor componenților ex. casul (1). Dacă nu se întâmplă acésta, volumul compusuluĭ e maĭ mic de cât suma volumelor componenților, adică se face *contracțiune*; $^1/_3$ pentru casul (II) și $^1/_2$ în casul (III).

Clasificarea corpurilor simple.—Nu avem încă în chimie o clasificare sciințifică. S'aŭ făcut totuși progrese marĭ de cât-va timp, grupându-se corpurile simple în diferite moduri, însă clasificațiile făcute în modul acesta nu pot fi studiate cu succes, de cât în urma cunoscințelor speciale căpĕtate, studiând fie-care corp în particular. Ele vor fi, prin urmare, expuse la finele chimieĭ inorganice.

Inainte de a ajunge maĭ departe e necesar a se sci că studiul chimieĭ se împarte în douĕ părți marĭ:

---

(1) Dacă numĕrul moleculelor este *n* și reprezentăm volumeele prin pătrate vom avea:



1. *Chimia neorganică* care se ocupă cu studiul corpurilor simple, în parte și al compușilor, la carĭ pot da nascere și pe cari ĭ-am numit *corpurĭ neorganice.*

2. *Chimia organică* se ocupă cu studiul *corpurilor organice.*

Corpurile organice, fiind tot-d'a-una formate din carbon combinat cu celelalte corpurĭ simple și cu deosebire cu hidrogenul, oxigenul, azotul, etc., studiul lor pórtă și numele de *chimia carbonuluĭ.* Ca atare ea nu ar fi de cât un capitol al chimieĭ neorganice și ar putea fi pusă la studiul carbonuluĭ. Faptul însă că originea acestor corpurĭ este cu totul particulară, formate fiind numaĭ prin plante, animale, și sinteza de laborator, face ca chimia carbonuluĭ, numită și chimie organică, să constitue un capitol a parte. Separațiunea acésta e necesară și din cauza numĕruluĭ mare de corpurĭ organice.

Aceste douĕ părțĭ coprind capitole maĭ micĭ:

In chimia *neorganică* corpurile simple, pentru a fi studiate cu ușurință și pentru a se vedea de la început acelea, carĭ se aséměnă maĭ mult între ele, se pot împărți în 3 grupurĭ principale și în fie-care grup le vom aședa în familiĭ în raport cu valența și proprietățile lor esențiale.

Grupul I: H.

Grupul II: (metaloidĭ); familia I: Fl, Cl, Br, I
» II: O, S, Se, Te
» III: *a*) Az, Ph, As, Sb, Bi
b) Va, Nb, și Ta
» IV: *a*) C, Si, Ge, Sn
b) Ti, Zr, Th
» V: Bo

Grupul III: (metale); familia I: *a*) Li, Na, K, Rb, Cs
b) Ag
» II: *a*) Ca, Sr, Ba
b) Be, Mg
c) Zn, Cd, Hg
d) Cu, Pb
» III: *a*) Au
b) Ga, In, Tl
» IV: *a*) Al, Sc Y, La, Y
b) Cr, Mo, W, Ur
c) Mn
d) Fe, Ni, Co
e) Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir

Hidrogenul face un grup aparte, avênd caractere, ce aparțin și metaloidilor și metalelor. El e cel maĭ ușor dintre tóte corpurile simple.

Metaloidiĭ sunt corpurĭ gazóse, lichide saŭ solide. In acéstă ultimă stare nu aŭ aspectul metalic, sunt rĕĭ conducĕtorĭ de căldură și electricitate; desfăcuți fiind din combinațiile, în carĭ iaŭ parte, printr'un curent electric, eĭ se duc tot-d'a-una la polul positiv. Eĭ daŭ compușĭ carĭ diferă de aĭ metalelor (și care în genere se numesc acidĭ).

Metalele sunt tóte solide la temperatura ordinară afară de mercur. Ele aŭ luciŭ caracteristic, numit *luciŭ metalic*, sunt bune conducĕtóre de căldură și electricitate. Dacă le scótem din combinațiunile lor printr'un curent electric, ele trec la polul negativ. Ele daŭ combinațiuni chimice particulare (numite baze).

Noțiuni relative la combinațiuni. — Am vĕdut că punênd sodiŭ (Na) în apă, acesta înlocuesce 1 H, și dă apa monosodică, numită pe scurt *soda* saŭ mai bine hidratul de sodiŭ: Na O H. Acest lucru se póte obținea cu mai tóte metalele și compușiĭ aceștia se numesc în genere *baze*. Bazele înălbăstresc hârtia roșie de turnesol și prin deshidratare daŭ *oxiḑiĭ metalelor* s. e.

$$\begin{matrix} Na\ O\ H \\ Na\ O\ H \end{matrix} = \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} > O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O$$

Hidrat de sodiŭ 2 molecule — Oxid de sodiŭ — Oxid de hidrogen (apă)

Acelașĭ lucru se póte întâmpla și cu metaloiḑiĭ.

Hidrațiĭ lor se numesc *aciḑĭ*.

Aciḑiĭ înroșesc hârtia albastră de turnesol și daŭ prin deshidratare *oxiḑiĭ metaloiḑilor* s. e.

$$\begin{matrix} Cl\ O\ H \\ Cl\ O\ H \end{matrix} = \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > O + H_2\ O$$

Hidrat de clor saŭ Acid hipocloros (2 mol.) — Oxid de clor — Apă.

Hidrațiĭ metaloiḑilor cu hidrațiĭ metalelor fiind deshidratați, daŭ nascere la *oxiḑiĭ mixtĭ:* metalicĭ și metaloiḑĭ, numiți *săruri*. De aceea s'aŭ și numit săruri corpurile, carĭ rezultă din reacțiunile aciḑilor asupra bazelor.

$$\begin{matrix} \text{Hidrat de sodiŭ } Na\ O\ H \\ \text{» » clor } Cl\ O\ H \end{matrix} = \begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix} > O + H_2\ O$$

Oxid de clor și sodiŭ = hipoclorit de sodiŭ — Apă. = Cl O Na

Cele-l'alte noțiuni mai desvoltate relative la numirea (nomenclatura) combinațiunilor se vor face treptat în cursul studiuluĭ corpurilor simple și vor fi rezumate la finele chimieĭ neorganice într'un capitol special.

CHIMIA NEORGANICA

Grupul I.

Hidrogenul.

Simbolul și greutatea atomică H=1; Greutatea moleculară H_2=2.

Istoricul. Acest corp a fost izolat pentru prima óră de *Cavendish* la 1766, care i-a dat numele de «*aer inflamabil*». Alchimiștii 'l cunosceaŭ încă din secolul al XV-lea, observând producerea luĭ când trataŭ ferul cu acid sulfuric *Paracelse* în secolul al XVI-lea, *Turquet de Mayerne* și *Boyle* (Anglia), în secolul al XVII-lea observară inflamabilitatea sa, iar Léméry 'l descrise în mod amĕnunțit în cursul sĕŭ de chimie de la 1700. *Lavoisier* arătă la 1783 că face parte din compoziținea apeĭ și-ĭ dădu numele, pe care-l pórtă (Hidrogen=generator de apă).

Starea naturală. Hidrogenul liber a fost găsit de *Bunsen* în gazele carĭ es din *fumerolele* din *Islanda* și de *Deville* și *Leblanc* în cele din *Italia (Toscana).* Multe ape mineralizate gazóse conțin hidrogen. El ese din pămînt împreună cu alte gaze în localitățile unde se găsesce păcură. La Băicoĭ, în județul Prahova a fost găsit în gazele ce ies din pămînt prin o crăpĕtură. El se maĭ găsesce în mare cantitate în *fotosfera* sóreluĭ și a altor stele fixe.

Afară de acestea hidrogenul se găsesce în nenumĕrate combinațiunĭ. Ast-fel apa, care e rĕspândită în cantitate atât de mare pe suprafața pămîntuluĭ conține hidrogen în cantitate de $^1/_9$ din greutatea sa. Păcurile, cărbunii de pămînt și tóte plantele și animalele aŭ hidrogen în substanțele din carĭ sunt făcute.

Prepararția. Hidrogenul se obține prin descompunerea apeĭ saŭ a unor acidĭ.

1. Prin *electroliza* apeĭ, adecă descompunerea eĭ prin curentnl electric.

Apa este compusă din *hidrogen* și *oxigen*, adecă dintr'un corp electropozitiv (hidrogenul) și altul electronegativ (oxigenul). Punênd electrodiĭ celor doĭ polĭ a unuĭ element electric în apă, acésta se

descompune: hidrogenul se duce la polul negativ și oxigenul la polul pozitiv.

$$\underset{\text{2 molecule apă}}{2\,H_2O} = \underset{\text{2 molecule de hidrogen}}{2\,H_2} + \underset{\text{1 moleculă oxigen.}}{O_2}$$

Se iaŭ 2 molecule de apă pentru a reprezenta acéstă reacțiune, pentru că dacă am lua una singură am avea un singur atom de oxigen, care nu póte exista în stare de libertate; molecula sa e formată în acéstă stare din 2 atome.

Aparatul în care se face de obiceiŭ acéstă descompunere se numesce *voltametru*; el a fost construit de *Carlisle* și *Nicholson* la 1801.

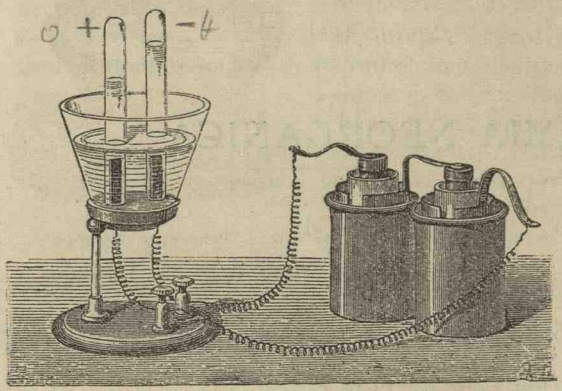


Fig. 1. Voltametru.

Acest aparat e făcut dintr'un pahar de sticlă prin fundul căruia pétrund două fire de platină, carĭ sunt în legătură cu ceĭ 2 polĭ aĭ uneĭ pile compuse din 2 elemente *Bunsen*. In lăuntrul paharuluĭ aceste fire sunt terminate prin câte o lamă de platină, numită *electrod*. In vas se pune apă acidulată cu puțin acid sulfuric pentru ca să conducă maĭ bine electricitatea. De-asupra fie-căruĭ electrod se pune câte o epruvetă (1) umplută cu apă și întórsă cu gura în jos. In aceste epruvete se adună oxigenul și hidrogenul. In fig. 1 hidrogenul =2 volume, s'a adunat în epruveta din stânga (la polul—) iar oxigenul = 1 volum, în epruveta din drépta (la polul +).

2. Prin acțiunea metalelor asupra apeĭ.

a) La temperatura ordinară: *Potasiul* saŭ *Sodiul* (Natriul) fiind puse în contact cu apa, o descompun, pun în libertate un atom de hidrogen din fie-care moleculă și se substituesc în locul luĭ.

$$\underset{\text{2 molecule apă}}{2\,H-O-H} + \underset{\text{1 mol. Sodiu}}{Na_2} = \underset{\text{2 mol. hidrat de sodiŭ}}{2\,Na-O-H} + \underset{\text{1 mol. hidrogen.}}{H_2}$$

Acéstă preparațiune se face în modul următor: Se aruncă o bucățică de potasiŭ pe suprafața apeĭ dintr'un vas. Hidrogenul pus în libertate se aprinde din causa căldureĭ desvoltate în reacțiune și arde cu o flacără violetă. Cu Sodiul reacțiunea nu este atât de violéntă. Hidrogenul în acest caz nu se aprinde decât dacă bucățica de sodiŭ a fost pusă pe o hârtie ce plutesce pe apă (2), atunci el arde

(1) Se numesc epruvete saŭ cilindrii de sticlă, nisce vase cilindrice închise la un capĕt și deschise la cel-l'alt. Ele pot avea diferite grosimĭ.

(2) In ambele cazurĭ metalele vor trebui să fie șterse bine cu hârtie sugĕtóre înainte de a fi aruncate în apă, de petroleul în care se păstréză.

cu o flacără galbenă. Hidrogenul în aceste condițiuni arde prin faptul că se găsesce în contact cu oxigenul din aer. Pentru a'l aduna procedăm în modul următor:

Umplem un cilindru cu apă și 'l întórcem cu gura în jos într'un vas cu apă. Punem sodiul învelit în hârtie într'un coșuleț de sîrmă și 'l introducem repede sub gura cilindruluĭ. Hidrogenul produs se înalță și se adună în partea superióră a cilindruluĭ. (fig. 2).

Fig. 2. Prepararea hidrogenuluĭ prin sodiu.

b) La temperatură înaltă. Vaporiĭ de apă fiind trecuțĭ peste unele metale înroșite precum ferul, zincul, etc.) se descompun. Oxigenul se combină cu metalul, dându-ne un *oxid metalic*, iar hidrogenul rămâne liber. Preparațiunea acésta se face în aparatul următor:

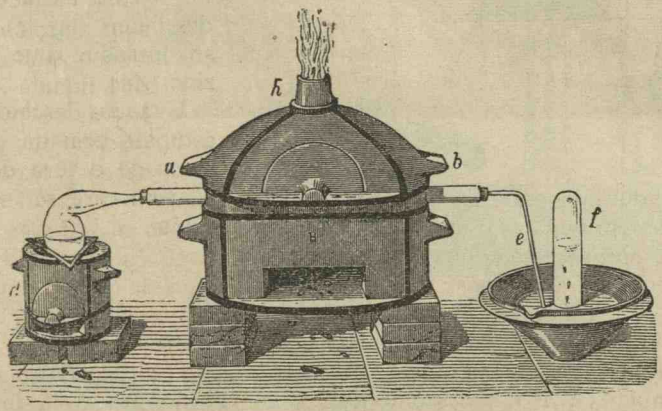


Fig. 3. Descompunerea apeĭ prin fer.

De-asupra cuptoruluĭ *d* (fig. 3) se pune un vas de sticlă, numit *retortă*, în care se ferbe apa. Vaporiĭ formațĭ trec prin țéva de fer *a b*, în care s'a pus răzătură saŭ sîrmă de fer și care e înroșită prin focul din cuptorul *h*. In acéstă țévă rămâne *oxidul de fer*, iar hidrogenul liber trece prin țéva de sticlă *e* și se adună d'asupra apeĭ în cilindul *f*.

Acéstă reacțiune a fost făcută de *Lavoisier* în 1783 și póte fi reprezentată prin ecuațiunea următóre:

$$\underset{\text{Apă}}{4H_2O} + \underset{\text{Fer}}{3Fe} = \underset{\text{Hidrogen}}{4H_2} + \underset{\text{Oxid de fer (1)}}{Fe_3O_4}$$

(1) Acest oxid se numesce *oxid magnetic*, din cauza proprietăților sale magnetice.

3 Prin descompunerea *acidilor* prin *metale*. Se întrebuințéză de obiceiŭ *acidul clorhidric* saŭ *sulfuric*, iar ca metale *zincul* saŭ *ferul*. Reacțiunea se póte arăta prin ecuațiunea următóre:

$$2H\,Cl + Zn = Zn\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + H_2$$

Acid clorhidric — Zinc — Clorură de zinc = $Zn\,Cl_2$ — Hidrogen

iar dacă ne servim de acidul sulfuric:

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O\,H\\O\,H\end{matrix} + Zn = \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!Zn + H_2$$

Acid sulfuric = $S\,O_4\,H_2$ — Zinc — Sulfat de zinc $S\,O_4\,Zn$ — Hidrogen

Ast-fel cu 60 gr. zinc și 90 gr. $S\,O_4\,H_2$ se obțin 20 litri hidrogen. Pentru ca reacțiunea să mérgă în mod liniștit, acidul trebuesce diluat cu 10 părți apă (1).

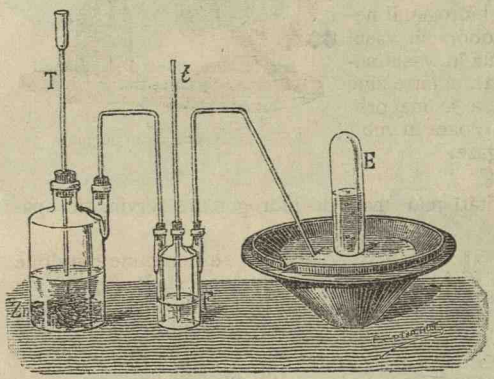


Fig. 4. Prepararea hidrogenuluĭ din acid sulfuric și zinc.

Aparatul, în care se fac aceste reacțiuni este făcut în modul următor: Se ia un vas de sticlă cu două deschideri (fig. 4) în care se introduc bucățele de zinc (Zn).

Una din deschideri este astupată prin un dop pĕtruns de o țévă de sticlă T, prin care se introduce acidul.

Deschiderea a doua este astupată cu alt dop prin care trece o țévă îndoită de sticlă, care pătrunde cu capĕtul celălalt într'un vas de sticlă *F* cu trei deschideri, în care se află apă, numit vas spĕlător. Deschiderea a doua a acestuĭ vas e astupată cu un dop pĕtruns de o țévă dréptă *t*. Prin dopul deschidereĭ a treia ese o altă țévă îndoită, care pĕtrunde cu capĕtul celălalt sub cilindrul cu apă *E*.

Hidrogenul produs în vasul întâiŭ nu póte eși prin țéva *T*, care se află cufundată în acid, ci ese prin țéva a doua. Prin acésta trece în vasul *F*, se spală în apa acestuia de urmele de acid ce le-a luat în întâiul vas și se culege sub apă în *E*. Tubul *t* se numesce *tub de siguranță*. Prin el nu póte eși hidrogenul, căcĭ e cufundat în apă. El ne arată presiunea gazuluĭ din aparat, prin faptul că acesta, apĕ-

(1) Diluarea aciduluĭ sulfuric se face turnând cu încetul acidul în apă, și nicĭ de cum apă în acid.

sând asupra apeĭ din vas, o ridică în lăuntrul tubuluĭ cu atât maĭ sus cu cât presiunea luĭ e maĭ mare.

Hidrogenul se maĭ póte prepara și în alte aparate. Între acestea maĭ bune sunt: aparatul *Kipp* și aparatul luĭ *S-te Claire Deville*.

Aparatul luĭ *Kipp* se compune dintr'un vas de sticlă cu douĕ globurĭ *d* și *b*, proveḑut cu 3 deschiderĭ. Prin deschiderea *c* se introduce zincul și un vas globular, terminat printr'o ṭévă lungă care pĕtrunde până în fundul vasuluĭ. In acesta se tórnă acidul prin deschiderea superióră. Hidrogenul produs trece prin deschiderea *e* în vasul spĕlător *a*. Deschiderea *d* servesce la curățirea aparatuluĭ. Zincul pus în *b* vine în contact cu acidul introdus prin partea superióră, care cade din vasul superior în *d* și din acesta se ridică în *b*, când robinetul din *e* este deschis. In casul acesta se produce hidrogen. Inchiḑênd robinetul din *e*, hidrogenul neputênd eși apasă pe acid, 'l scobóră în vasul *d* și 'l împinge prin ṭéva de sticlă în vasul superior. In acest caz încetézĕ contac ul între zinc și acid și hidrogenul încetézĕ de a se maĭ produce. Prin acest aparat putem prepara în mod intermitent hidrogenul saŭ alte gaze.

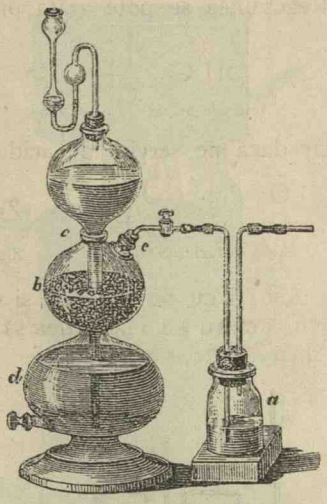


Fig. 5. Aparatul luĭ Kipp.

Când vrem să preparăm cantităṭĭ maĭ marĭ de hidrogen ne servim de aparatul luĭ *S-te Claire Deville*.

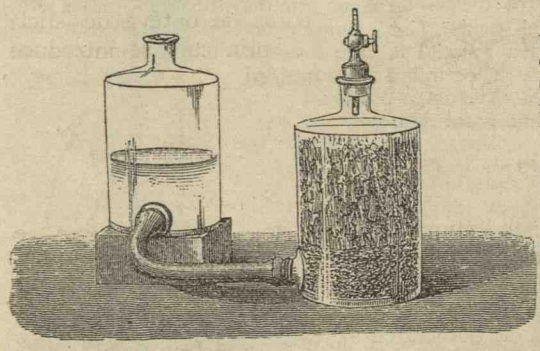


Fig. 6. Aparatul S-te Claire Deville pentru prepararea gazelor.

El se compune din douĕ vase de sticlă (fig. 6), de câte 7—8 litri prevĕḑute cu câte douĕ deschiderĭ, cele inferióre sunt unite printr'un tub de cauciuc.

In unul se pune acidul, în celă-l'alt zincul pe un strat de spărturĭ de sticlă.

Funcṭionarea acestuĭ aparat se baséză pe principiul vaselor comunicante.

Vasul cu acid, fiind maĭ sus precum e în figură, acidul cade peste zinc și desvoltă hidrogen.

Inchiḑênd robinetul vasuluĭ cu Zn și lăsând maĭ jos vasul cu acid, reacṭiunea încetézĕ.

Hidrogenul saŭ alte gaze fiind preparate în cantităṭĭ maĭ marĭ, se păstrézĕ în *gazometre* de sticlă saŭ de metal. Cel maĭ întrebuinṭat (al luĭ *Pepys*) (fig. 7), e făcut din tablă de fer saŭ de zinc. Reservorul B se umple prin ṭéva *a*, care merge până în fundul luĭ, cu apă turnată în pâlnia *A*, aerul eșind prin *e*.

Gazul se introduce prin *d* întocmaĭ ca într'un cilindru cu apă. Pentru a scóte hidrogenul din B, se tórnă apă prin A a și se deschide *e*. Când voim a culege hidrogenul sub apă se tórnă apă prin A a și se deschide *b*.

Gazul se ridică în pâlnia A, unde póte fi cules.

d este o nivelă cu apă, care ne arată în orĭ-ce moment cantitatea de gaz ce se află în aparat.

Proprietăți fizice. Hidrogenul pur este un gaz incolor. inodor și fără gust. El e cel mai ușor dintre tóte gazele. Densitatea sa în raport cu aerul este 0,06926. La 0° și 760^{mm}. un litru de hidrogen cântăresce 0^{gr}.,0895, așa dar este de 14,45 ori mai ușor de cât aerul. Din causa acésta dacă întórcem un vas cu hidrogen cu gura în sus, hidrogenul se ridică în sus și póte înlocui aerul din alt vas aședat d'asupra cu gura în jos, (fig. 8).

El a fost lichefăcut (1) la 1877, de *Cailletet* (Paris) și *R. Pictet* (Geneva). Densitatea luĭ în stare lichidă este 0,12.

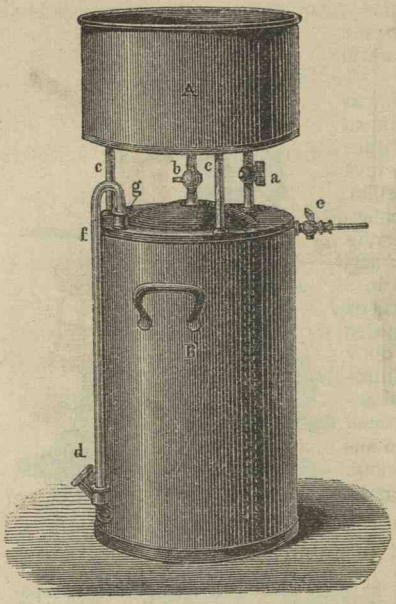


Fig. 7. Gazometrul luĭ *Pepys*.

Pictet l'a lichefăcut și l'a solidificat chiar, lăsându-l să iasă repede dintr'un tub de fer, în care fusese comprimat la 650 atmosfere și răcit la — 180°.

Cailletet l'a lichefăcut printr'un aparat special, comprimându-l la 300 atmosfere și răcindu-l la — 29°.

L. P. (fig. 9) pompă cu care se póte comprima apa în reservoriul A B d'asupra mercuruluĭ. T, reservoriul cu mercur, terminat printr'un tub semicapilar, fórte resistent T.P. T.P. reservoriul gazuluĭ. Gazul conținut mai întâiŭ în T este condensat prin presiune în partea ascuțită P, care e aședat într'un clopot cu un amestec răcitor. M, manometru ce indică presiunea V, rótă cu care se face *detenta* (scăderea presiuneĭ în mod brusc), în care moment gazul hidrogen dă o céță fină, ce umple tubul și dispare iute. Acesta e hidrogenul lichid.

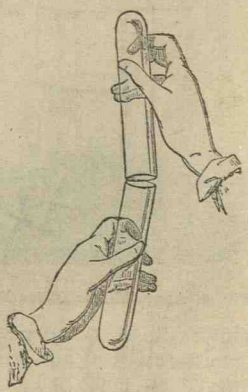


Fig. 8. Ridicarea hidrogenuluĭ într'un vas plin cu aer.

Hidrogenul este singurul gaz, care conduce bine căldura și electricitatea. Intâia din aceste proprietăți cresce în raport cu presiunea. Prin ele hidrogenul se apropie de metale.

Difuziunea. Din causă că densitatea sa este mică, el trece cu ușurință prin pereții corpurilor poróse; el pétrunde chiar și prin table de fer și platină la temperaturĭ înalte.

Iuțéla, cu care hidrogenul pétrunde prin pereții vaselor poróse, se dovedesce în modul următor:

Un vas poros *A* (diafragma unuĭ element Bunsen) e astupat printr'un dop de cauciuc prin care trec douĕ tuburĭ (fig. 10). Tubul *C* lung de 75^{cm}. e

(1) Transformat din gaz în lichid.

cufundat într'un pahar cu apă colorată și prin B se introduce hidrogenul. Când s'a umplut vasul cu hidrogen, se închide robinetul B; atunci observăm că apa se ridică în *C* prin faptul că hidrogenul, eșind mai iute din vas, de cât aerul care intră în acesta (difuziune) se face un gol, care tinde a fi umplut prin apă. Experiența se póte face și în mod invers (Fig. 11). Vasul poros comunică cu un singur tub D îndoit în formă de *U*, umplut pe jumătate cu apă colorată. Hidrogenul intră prin tubul B, în afară de vasul poros sub clopotul de sticlă C, care 'l acopere. El pătrunde prin pereții vasului poros mai iute de cât póte să iasă aerul, rezultă deci o crescere de presiune în lăuntrul acestui vas, care face ca nivelul lichidului în tubul D să scadă în ramura D și să se ridice în ramura liberă.

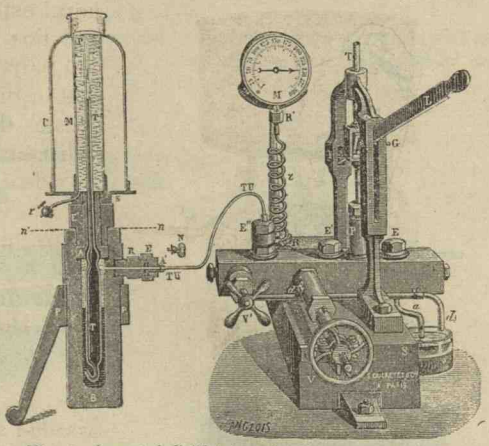


Fig. 9. Aparatul Cailletet pentru lichefacerea gazelor.

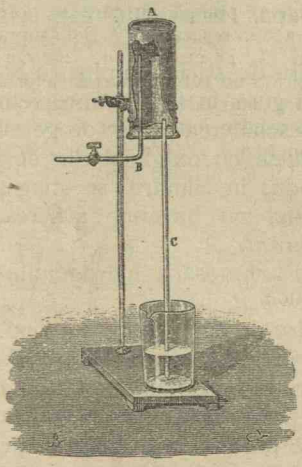


Fig. 10. Difuziunea hidrogenului.

Pentru a proba permeabilitatea platinei și feruluĭ prin hidrogen, *Deville* s'a servit de următorul aparat:

Țéva T (fig. 12) e făcută de fer saŭ platină și póte fi încălțită la temperatură înaltă în cuptorul, în care este aședată. Acéstă țévă primesce hidrogenul prin R și e terminată printr'o țévă strîmtă de sticlă M, lungă de 76^{cm}, cufundată într'un pahar cu mercur. Hidrogenul este introdus în țéva R. Nivelul mercuriuluĭ în pahar și în M este la aceeași înălțime.

Închidênd robinetul *R* vedem că mercuriul se ridică în tubul M, pentru a umplea golul produs în țéva de fer înroșită prin eșirea afară a hidrogenului.

Proprietăți chimice. Hidrogenul se combină cu corpurile din cele două grupe următóre (II și III). Ast-fel sub influența căldureĭ, luminei și electricității el se póte combina direct cu mai multe corpuri din grupul II s. e.

$$H_2 + Cl_2 = 2H\,Cl$$ sub influența luminei.

1 mol. Hidrogen + 1 mol. clor = 2 molecule acid clorhidric.

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ sub influența căldurei și electricității.
2 mol. hidrogen + 1 mol. oxigen = 2 mol. apă.

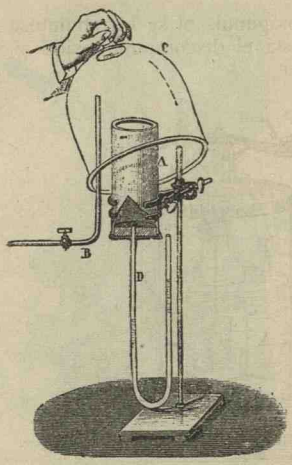


Fig. 11. Difuziunea hidrogenului

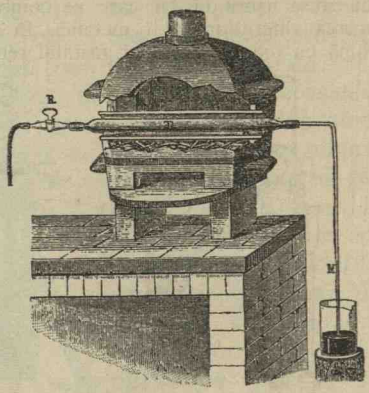
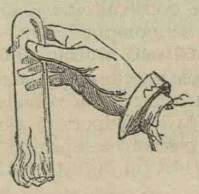


Fig. 12. Pătrunderea hidrogenului prin metalele înroșite.

Când hidrogenul se combină cu oxigenul el arde cu o flacără fórte puțin luminósă, dând apă. Hidrogenul este așa dar un corp *combustibil.*



Dacă luăm un cilindru de sticlă, umplut cu hidrogen, 'l întórcem cu gura în jos și apropiem un corp aprins de deschiderea luĭ, hidrogenul se aprinde combinându-se cu oxigenul din aer, iar corpul aprins, introdus în cilindru se stinge, din cauză că hidrogenul nu întreține arderea, adică nu e corp *comburant.*

Flacăra mică și puțin luminósă a hidrogenului se numesce, *lampa filosofică.*

Fig. 13. Aprinderea hidrogenului prin o lumînare în contact cu aerul.

Dacă punem un cilindru de sticlă de 30—50 cm. deschis la amêndouĕ capetele de-asupra flacăreĭ de hidrogen (fig. 14) se produce un sunet plăcut, a căruĭ intensitate și înălțime depinde de mărimea cilindruluĭ. Sunetele se produc prin vibrațiunile colóneĭ de aer din cilindru, provocate prin arderea hidrogenuluĭ. Experiența acésta pórtă numele de: *Armonica chimică.*

Aprindere hidrogenuluĭ se póte provoca și prin *platina spongiósă* (vedĭ la Platină).

Cu corpurile din grupul III hidrogenul formézĕ combinațiunĭ numite *hidrure.* Ast-fel cu sodiul (natriu) formézĕ *hidrura de sodiŭ*: Na_2H, cu *paladiul hidrura de paladiŭ*: Pd_2H.

Întrebuințarea hidrogenului. Hidrogenul, fiind gazul cel mai ușor, se întrebuințéză la umplerea balónelor. Dacă 'l trecem printr'un corp volatil și cu mult carbon ca: benzenul, el dă o flacără luminósă, care póte să servéscă la luminat. Ast-fel atelierele de *galvanoplastie* ale lui *Christophle* din Paris, înainte de iluminarea electrică aŭ fost luminate cu hidrogen.

Din causa ușurinței cu care se combină cu oxigenul, el se întrebuințéză la reducerea diferiților oxiḑi metalicĭ. In cazul acesta el discompune oxiḑii și se combină cu oxigenul lor, iar metalul rémâne liber.

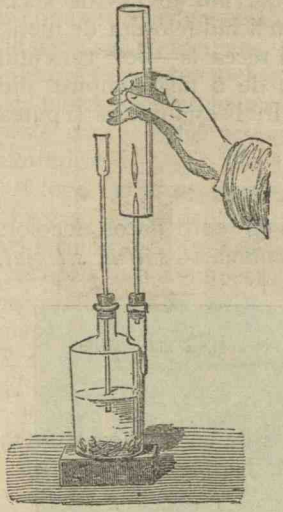


Fig. 14 Aromonica chimică.

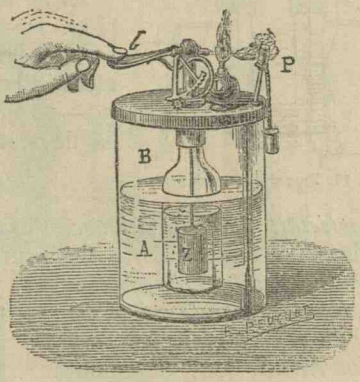


Fig. 15. Aprinḑétorul cu hidrogen.

Pe proprietatea, ce are de a se aprinde în contact cu spongia de platină, s'a construit *aprinḑétorul cu hidrogen* (fig. 15). Acesta se compune dintr'un vas de sticlă B, în care se află acid sulfuric diluat (A). In vasul acesta se cufundă un clopot de sticlă, fără fund, care are atârnat înlăuntrul sĕŭ o bucată de zinc Z. Hidrogenul produs în acest clopot póte eși la partea superióră când apĕsăm pe pârghia C. Eșind întâlnesce în P. spongia de platină, se aprinde și dă foc spirtului din lampă L.

Grupul II.

Familia I, coprinde corpurile: Fluor, Clor, Brom și Iod, numite și *elemente halogene,* fiind-că se combină direct cu metalele și daŭ *sărurĭ.*

Fluorul.

$Fl = 19$; $Fl_2 = 38$

Istoricul. Davy, Frații *Knox* și mai în urmă *Frémy* aŭ indicat fluorul fără a fi putut să-l izoleze bine, *Moissan* în 1887 l'a izolat în mod complect.

Starea naturală. Fluorul nu există liber în natură. El se găsește combinat cu *calciŭ* în *fluorura de calciŭ (fluorina),* combinat cu *Aluminiul* și *sodiul* în *cryolită,* cu fosfatul de calciŭ în *apatită* și cu *silicatul de aluminiŭ* în *topaz.* Se mai găsesce în óse și smaltul dinților.

Prepararea. Moissan a preparat fluorul, descompunênd prin un curent electric acidul fluorhidric, făcut bun conducĕtor, prin disolvarea în el de K Fl.

$$2H\,Fl = H_2 + Fl_2$$

Acid fluorhidric, Hidrogen, Fluor.

Fluorul în acest caz, fiind electronegativ se duce la polul +, iar hidrogenul, fiind electropozitiv se duce la polul —.

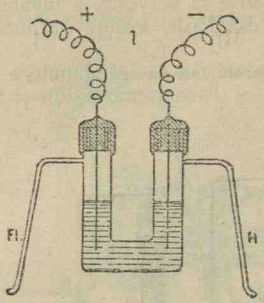


Fig. 16. Preparația fluoruluĭ.

Aparatul a fost făcut dintr'un tub de platină întors în formă de *U* (Fig. 16) astupat cu dopurĭ de *cryolită* prin carĭ treceaŭ electrodiĭ de platină și care se umplea cu acid fluorhidric lichid.

El se află cufundat într'un vas de sticlă (Fig. 17) plin cu un lichid (clorura de metil) fórte volatil, care îl răcea la—50°. Curentul electric era produs de o pilă compusă din 30—50 elemente. In F eșia fluorul și putea să fie studiat.

Proprietățĭ fizice și chimice. Fluorul este un corp gazos, incolor, cu miros pătrunzĕtor fórte displăcut. El se combină cu *sulful, seleniul, fosforul arsenul, antimoniul, siliciul, borul, potasiul, sodiul*, pulberea de *fer* și *mangan, plumbul, mercuriul, etc.*, desvoltând cantităț marĭ de căldură.

Pus în contact cu *clorura de potasiŭ* topită, o descompune, se combină cu *potasiul* și pune clorul în libertate.

Pus în contact cu apa o descompune, se combină cu *hidrogenul*, formând *acid fluorhidric* și lasă oxigenul liber în stare de *ozon* (vedĭ la oxigen).

El distruge aprópe tóte substanțele, din care causă nu se póte conserva în nicĭ un fel de vase.

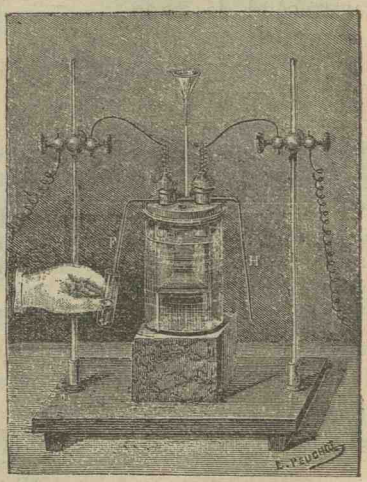


Fig. 17. Aparatul Moissan.

Clorul.

Istoricul. Clorul a fost descoperit de *Scheele*, chimist svedez în 1774, dar numaĭ la 1809 *Gay-Lussac* și *Thénard, Curaudau* la 5 Maiŭ 1810 în Franța și *Humphry Davy* la 12 Iulie 1810 în Anglia, probară că el e un corp simplu. Numele de *Clor* (galben verdŭiŭ) i l'a dat *Gay-Lussac* la 1813.

Starea naturală. El nu se găsesce liber în natură, se găsesce însă în o mulțime de combinațiuni precum: combinat cu hidrogenul sub forma de *acid clorhidric*, cu *sodiul* sub forma de *clorură de sodiŭ* (Na Cl) și alte metale.

Preparațiunea. El se prepară descompunênd acidul clorhidric cu *bioxidul de mangan* (MnO_2):

$$2HCl + \overset{IV}{Mn}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} = 2H_2O + \overset{II}{Mn}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + Cl_2$$

Acid clorhidric — Bioxid de mangan — Apă — Clorură de mangan — Clor.

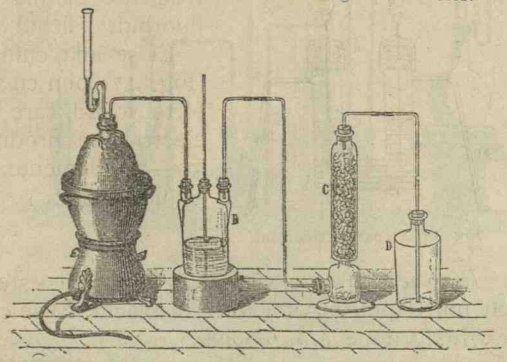


Fig. 18. Preparația clorului uscat.

Aparatul în care se face reacțiunea (fig. 18) e compus dintr'un vas de sticlă saŭ pământ ars, în care se pun bucățele de bioxid de mangan, peste care se tórnă acid clorhidric.

Clorul produs trece prin vasul spĕlător B, cu acid sulfuric, care 'i reține apa și ese complect uscat trecênd de jos în sus prin turnul de sticlă C, care e umplut cu o piatră porósă (piatra ponce) imbibată cu acid sulfuric concentrat.

El intră în sticla D, înlocuind aerul dintr'însa, în care se póte păstra, dacă se închide cu un dop de cauciuc.

Clorul se mai póte prepara direct din *Clorura de sodiŭ.*

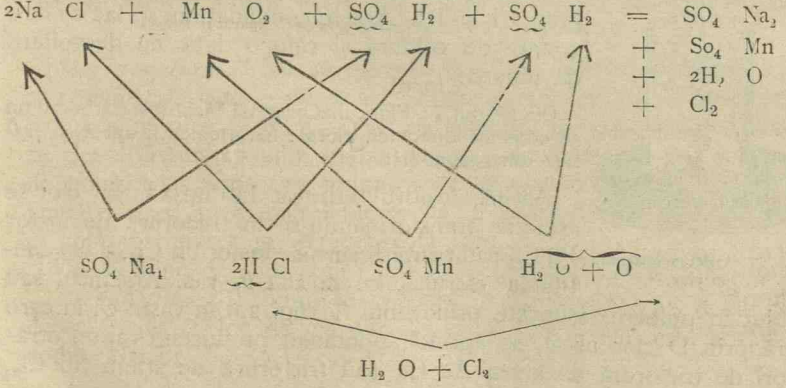
$$2NaCl + MnO_2 + 2SO_4H_2 = SO_4Na_2 + SO_4Mn + 2H_2O + Cl_2.$$

Clorura de sodiŭ — Bioxid de mangan — Acid sulfuric — Sulfat de sodiŭ — Sulfat de mangan — Apă — Clor

Reacțiunea se petrece în modul următor:

1. $2NaCl + SO_4H_2 = 2HCl + SO_4Na_2$
2. $MnO_2 + SO_4H_2 = SO_4Mn + H_2O + O$
3. $2HCl + O = H_2O + Cl_2.$

Ea póte să fie representată în modul următor:



Proprietăți fizice. Clorul e un gaz galben verdui cu miros sufocant și iritant. Inspirant fiind în cantitate ceva mai mare, irită și atacă căile respiratóre, producênd *hemoptisii* (vèrsări de sânge). Densitatea luĭ este 2,45. Un litru de clor cântăresce 3 gr. 17.

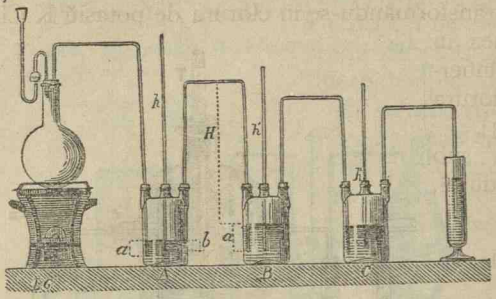


Fig. 19. Prepararea apeĭ de clor. A) Vasul spĕlător. B) și C) Vasele în care e reținut clorul și se formézĕ apa de clor.

La 0°, sub o presiune de 6 atmosfere, el se licheface, pe când dacă presiunea e normală, temperatura trebue să fie scădută la — 40°. In stare lichidă e uleios și galben, are densitatea 1,33 și fierbe la — 33°,5.

Un litru de apă disolvă la 0°, 1 L. 44 clor. Până la + 8°, contrar cu cele-l'alte gaze, solubilitatea sa merge crescênd pînă la 3 × 1,44 pentru un litru de apă soluțiunea luĭ se numesce *apă de clor* și se prepară în aparatul fig. 19. Dacă rĕcim acéstă soluțiune, se depun cristale de *hidrat de clor* = $Cl_2 + 10\ H_2O$. Aceste cristale se descompun prin încălduire, în apă și clor. Cu acest corp s'a servit *Faraday* pentru prepararea cloruluĭ lichid. El a introdus cristale de hidrat de clor într'un tub de sticlă îndoit (fig. 20) și închis la amêndouĕ capetele. Partea dréptă, în care s'aŭ pus cristalele, se încălduesce cu apă caldă. Clorul pus în libertate se îngrămădesce în tub și se licheface în partea stângă, care este rĕcită printr'un amestec de ghiață și sare.

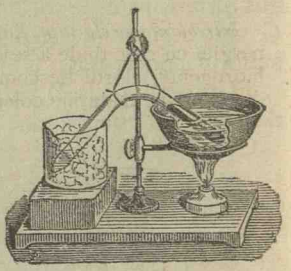


Fig. 20. Lichefacerea cloruluĭ.

Proprietăți chimice. Clorul se combină direct cu hidrogenul și aprópe cu tóte corpurile din grup. II și III. Aceste combinațiunĭ se fac cu desvoltare de căldură și câte o dată cu desvoltare de lumină.

Din grupul I: Fluorul, Oxigenul, Azotul și Carbonul nu se combină direct cu clorul: tot asemenea aurul și platina din grupul III.

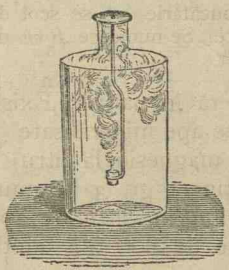


Fig. 21. Arderea fosforuluĭ în clor.

Ast-fel, fosforul aruncat într'un vas cu clor se aprinde transformându-se în triclorura de fosfor Ph Cl_3 saŭ pentaclorura de fosfor Ph Cl_5, după cantitatea cloruluĭ, ce se află în vas. Arsenicul saŭ stibiul în pulbere, aruncate prin tubul T (fig. 22) în vasul *C*, în care intră prin D clor uscat, se aprind spontaneŭ producênd vaporĭ otrăvitorĭ de triclorură de arsen As Cl_3 saŭ triclorură de stibiŭ Sb Cl_3, carĭ se condenséză în vasul C și F.

Dintre metale, potasiul, introdus rece într'un vas cu clor, ca la Fig. 21, se aprinde spontaneŭ, transformându-se în clorura de potasiŭ K Cl.

Cuprul arde de asemenea în clor, dacă îl introducem înfierbîntat și se transformă în clorura de cupru Cu Cl_2. (Fig. 23).

Clorul descompune apa sub influența sóreluĭ saŭ a căldureĭ, luându-ĭ hidrogenul.

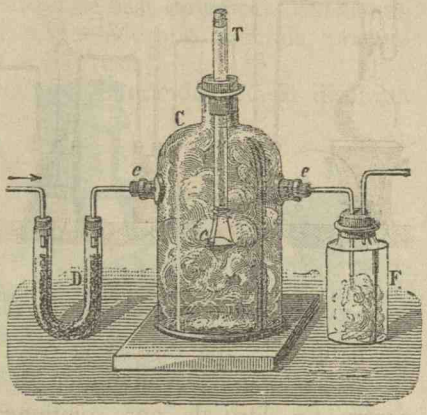


Fig. 22. Arderea arseniculuĭ saŭ stibiuluĭ în clor.

Acésta se explică prin datele termochimice în modul următor:

$H_2 + O = H_2O$(lichidă) + 68,300 cal.

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (disolvat) + 78,600 cal.

Deci $H_2O + Cl_2 = 2HCl$ (disolvat) + O + 10,300 cal. (78,600—68,300.)

Intrebuințarea clorului. Din causa energieĭ cu care tinde a se combina cu hidrogenul, clorul descompune o mare parte din materiile organice. Ast-fel, el descompune materiile colorante, decolorézá instantaneŭ negréla ordinară, albastru de idigo, turnesolul, etc. *Bertholet* la 1785 l'a propus, din cauza acesteĭ proprietăți, ca mijloc pentru albirea pânzelor, a cereĭ, etc.

Tot din acéstă causă se întrebuințéză ca desinfectant, pentru a distruge miasmele (germeniĭ bólelor) maĭ cu sémă în timpul epidemiilor.

Fig. 23. Arderea cupruluĭ în clor.

Bromul.

Br = 80 Br_2 = 160

Istoricul. A fost descoperit la 1826 de către chimistul francez *Balard*, analisând sărurile aflate în apele de cristalisare ale săreĭ de bucătărie, ce se scot din bălțile sărate în fundul Franțeĭ. Se numesce *Brom* din cauza mirosuluĭ séŭ displăcut.

Starea naturală. Nu se găsesce în stare liberă în natură. Există ca *bromură de sodiŭ*, *potasiŭ* saŭ *magneziŭ* în unele ape mineralisate (1) în apele mărilor (0 gr. 4—0 gr. 6 bromură de magnesiŭ la litru) și cu deosebire în apa din marea mórtă, care conține 1 gr. 3 bromură de potasiŭ și 3 gr. 153 bromură de magnesiŭ într'un litru de apă. După *Terreil* apele măreĭ mórte la o adâncime de 800 m., conțin în combinațiune 7 gr. 93 brom la litru.

Unele mine de sare conțin de asemenea micĭ cantități de bromure.

Preparațiunea. Bromul se prepară în acelaș mod ca și clorul, cu deosebire că în loc de clorură de sodiŭ (Na Cl) se iea bromură de sodiŭ (Na Br).

(1) Apele mineralisate de la *Miserey*, Franța, conțin 7 gr. K Br la litru.

$$\underset{\text{Bromură de sodiu}}{2NaBr} + \underset{\text{Bioxid de mangan}}{MnO_2} + \underset{\text{Acid sulfuric}}{2SO_4H_2} = \underset{\text{Sulfat de sodiu}}{SO_4Na_2} + \underset{\text{Sulfat de mangan}}{SO_4Mn} + \underset{\text{Apă}}{2H_2O} + \underset{\text{Brom}}{Br_2}.$$

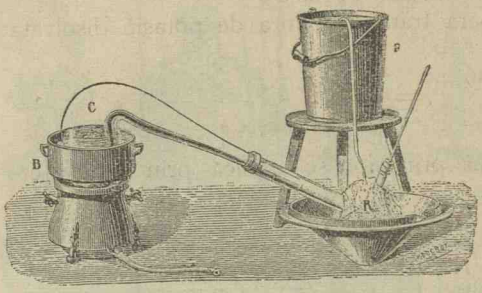


Fig. 24. Aparat pentru prepararea bromului.

Aparatul diferă puțin, din cauză că bromul este lichid. In C se încălḍesce amestecul; bromul se condenséză în balonul R, care e rĕcit prin apă rece ce curge din vasul F.

Proprietăți fizice. Bromul e un corp lichid, de colóre roșie brună, cu miros neplăcut, înțepĕtor și sufocant, cu gust acru și arḍĕtor. Vaporii irită și distrug căile respirătóre, iar în stare lichidă este arḍĕtor și fórte otrăvitor. Densitatea luĭ la 0° este 3,18. El fierbe la 63° și la acéstă temperatură densitatea vaporilor este 5,94.

La—24°,5 se solidifică, transformându-se în lamele cenușiĭ.

La 0° formézĕ cu apa *hidratul de brom* = $Br_2 + 10H_2O$, analog hidratuluĭ de clor. La 55° se disolvă în 33 volume de apă.

Cloroformul, eterul și sulfura de carbon 'l disolvă în mare cantitate, colorându-se în roșu.

Proprietăți chimice. Bromul are cam aceleași proprietăți chimice ca clorul. El se combină direct la temperatura ordinară cu I, S, As, Sb Ph, Bo, Si, și cu metalele. Nu se combină direct cu C, Az și O. Energia de combinațiune a bromuluĭ e mai slabă de cât a cloruluĭ. Ast-fel cu H nu se combină la temperatura ordinară ca Cl, ci numaĭ la temperatura de 300°—400°, când el póte descompune și apa pentru a-ĭ lua H. Numaĭ combinațiunile séle cu oxigenul sunt maĭ stabile de cât ale cloruluĭ.

Intrebuințarea. Bromul sub forma de bromură de sodiŭ saŭ de potasiŭ se întrebuințézĕ în medicină ca sedativ al sistemuluĭ nervos, iar ca bromură de argint (Ag Br) se întrebuințézĕ în fotografie.

Iodul.

$$I = 127; I = 254.$$

Istoricul. Iodul a fost găsit de *Courtois* la 1811 în cenușile plantelor numite *varech.* Studiul aprofundat al acestuĭ corp l'a făcut *Gay-Lussac,* la 1815 aprópe deodată cu *H. Davy* în Anglia.

Starea naturală. Iodul nu există în stare de libertate. El se găsesce combinat, maĭ cu sémă ca iodură de sodiŭ în cenușa plantelor

maritime *fucus* și *varech*, precum și în bureți și în ficatul peșceluĭ *gadus morrhua* (din care se scóte oleul de ficat de pesce). Există sub forma de sărurĭ în apele de mare și în unele ape minerale, precum și în minele de sare de la *Stassfurth* (Prusia).

Preparația. Iodul se prepară tratând iodura de potasiŭ disolvată în apă prin clor gazos.

$$\underset{\text{Iodură de potasiŭ.}}{2KI} + \underset{\text{Clor.}}{Cl_2} = \underset{\text{Clorură de potasiŭ.}}{2K\,Cl} + \underset{\text{Iod.}}{I_2}$$

Acéstă substituire a ioduluĭ prin clor se explică prin datele termo-chimice, căcĭ

$$K + I = KI + 79{,}800 \text{ cal.}$$
$$K + Cl = K\,Cl + 105{,}600 \text{ » decĭ}$$
$$KI + Cl = K\,Cl + I + 25{,}800 \text{ cal.}$$

Pentru a se obține iodul pur se pune în nisce vase de pămînt A carĭ sunt încălțite într'un cuptor B umplut cu nisip. Iodul se volatilizéză și se solidifică pur în vasele exterióre D. (Fig. 25).

Proprietățĭ fizice. Iodul e corp solid, cenușiŭ, cristalizat în foĭ saŭ lame opace, cu luciŭ semimetalic. Densitatea sa este 4,5. El se topesce la 113°,6 și ferbe la 200°, dând vaporĭ violețĭ cu densitatea 8,7. Incălțind vaporiĭ de iod la 1400°, densitatea lor scade la 5,3, ceea-ce probéză că molecula (I_2) tinde a se desface *(disocia)* în molecule cu câte un singur atom, ca la *cadmiŭ*, *mercur*, etc. El e solubil în alcool, *(tinctura de iod)* și eter pe care le coloréză în brun, pe când benzenul, cloroformul și sulfura de carbon sunt colorate în violet prin disolvarea luĭ.

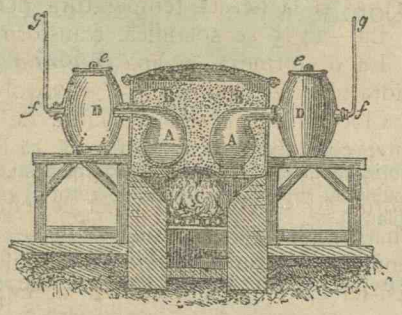


Fig. 25. Sublimarea ioduluĭ.

Proprietățĭ chimice. El se combină direct cu S, Se, Te, Ph, As, Sb, Si, Bo și cu numeróse metale. Energia sa de combinație e cu mult maĭ mică de cât a fluoruluĭ, a cloruluĭ și a bromuluĭ, care 'l scot cu ușurință din combinațiunile sale. Ast-fel cu H nu se combină de cât la 440° dând nascere la *acid iodhidric*, care e o combinație endotermică.

$$H_2 + I_2 = 2H\,I - 7000 \text{ cal.}$$

Numaĭ combinațiile sale cu oxigenul sunt cu mult maĭ stabile de cât ale celor-l'alte corpurĭ din familia sa.

Iodul albăstresce scrobéla (amidonul). Reacțiunea se face în modul următor: Se pune puțină cocă (amidon fiert cu apă) în o epruvetă peste o soluțiune slabă de iodură de potasiŭ, la care se adaugă și o mică cantitate de apă de clor.

Clorul descompune iodura de potasiŭ și pune iodul în libertate, care coloréză amidonul. Colórea albastră dispare prin căldură și reapare la rece. In loc de cocă de amidon putem întrebuința cloroformul saŭ sulfura de carbon, care se coloréză în violet prin iodul liber.

Intrebuințarea. Iodul se întrebuințéză în medicină și în fotografie.

RECAPITULARE.

	Fl I	Cl I, III, V, VII	Br I, III, V, VII	I I, III, V, VII
Simbolul și valența . . .				
Greutatea atomică. . . .	19	35,37	79,76	+ 126,5
Temperatura de topire. .	—	—	— 7°	+ 113°
» fierbere. .	—	— 33°	+ 63°	+ 200°
Densitatea	—	1,33 (L)	3,18 (L)	4,97 (S)
Colórea (gaz)	incolor	galben-verde	roșu	violet
» (lichid)	—	galben	roșu brun	—
» (solid)	—	—	—	negru
Căldura de combinație cu hidrogenul	—	+ 22,000 cal.	+ 9,500 cal.	— 7,000 cal.
Căldura de combinație cu potasiul	—	+105,600 cal.	+93,000 cal.	+79,800 cal.

Combinațiile halogenilor (Fl, Cl, Br, I) cu Hidrogenul.

Acidul fluorhidric

$HFl = 20.$

Istoricul. Scheele la 1771 observă, că tratând fluorura de calciŭ cu acidul sulfuric se desvoltă un gaz, care atacă sticla. *Gay-Lussac* și *Thénard* la 1808, întrebuințând un vas de plumb (o retortă) reușiră a-l izola. *Frémy* introduse vase de platină.

Prepararea. — Acidul fluorhidric nu se găsesce liber în natură. El se prepară încălḑind fluorura de calciŭ pulverizată cu acid sulfuric.

$$\underset{\text{Fluorura de calciŭ.}}{Ca\,Fl_2} + \underset{\text{Acid sulfuric.}}{SO_4\,H_2} = \underset{\text{Sulfat de calciŭ.}}{SO_4\,Ca} + \underset{\text{Acid fluorhidric.}}{2HFl}$$

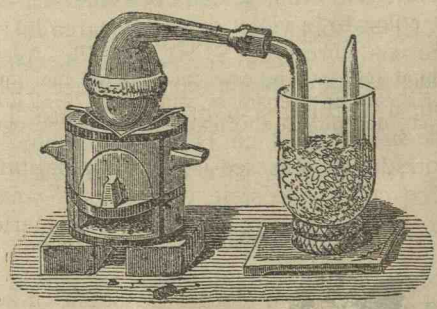


Fig. 26. Prepararea aciduluĭ fluorhidric.

Reacțiunea se face într'un vas (retortă) de plumb saŭ platină (fig. 26) încălḑit până la 300°. Acidul fluorhidric se condenséză în tubul de plumb îndoit în U, cufundat într'un amestec rĕcitor.

Proprietăți fizice. El e corp gazos cu densitatea 0,9879 la 12°,5, se licheface la—20° și ferbe la + 19°,5. E fórte solubil în apă, dând un hidrat: $HFl + 2H_2O$, care conține 36 % HFl și distilă la 120°.

Proprietăți chimice. — Acidul fluorhidric este cel maĭ coroziv dintre toți acizii cunoscuți până acum;

el distruge țesutul organic. Potasiul 'l descompune cu explozie, producênd căldură și lumină. Tóte metalele, afară de mercur, aur, argint și platină, 'l descompun, formând *fluorure metalice* și punênd hidro genul în libertate. Plumbul e atacat mai încet.

$$\underset{\text{Acid fluorhidric}}{2HFl} + \underset{\text{Sodiŭ}}{Na_2} = \underset{\text{Fluorura de sodiŭ}}{2NaFl} + \underset{\text{Hidrogen}}{H_2}$$

Dintre metaloidĭ numaĭ *siliciul amorf* și *borul* 'l descompun.

Intrebuințarea. Din cauza acțiuneĭ pe care o are acidul fluorhidric asupra *silicaților* el atacă sticla (care e un silicat). S'a întrebuințat acéstă proprietate pentru a se grava în sticlă diferite figurĭ. Pentru scopul acesta sticla se acopere cu un strat lăcut, topind 4 părțĭ céră și o parte terebentină. După uscare se scrie saŭ se desemnéză cu un vîrf ascuțit pe aceste plăcĭ și se espun la acțiunea aciduluĭ

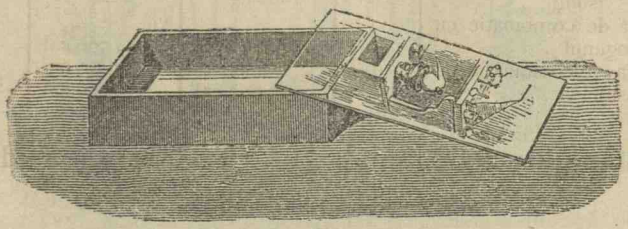


Fig. 27. Gravarea pe sticlă cu acid fluorhidric.

fluorhidric, care atacă sticla numaĭ la părțile desvelite prin scriere. In urmă sticla se șterge de céră cu o flanelă caldă. Fig. 27 arată vasul de plumb în care s'a pus Ca Fl_2+SO_4 H_2 și sticla, pe care s'a gravat.

Acidul fluorhidric este un antiseptic puternic, ast-fel laptele, urina, bulionul, carnea, în care s'a pus chiar numaĭ $^1/_{10000}$ acid fluorhidric, nu maĭ putrédesc. Din cauza acésta se întrebuințéză în medicină (soluțiune de $^1/_{1000}$) pentru spĕlarea rănilor saŭ amestecat cu aerul pentru a fi respirat de ofticoșĭ.

Acidul clorhidric.

$$H\ Cl = 36{,}5$$

Istoricul. Acest corp numit maĭ întâĭ *spirt de sare*, este cunoscut de maĭ mulțĭ secolĭ. *Glauber* a indicat metoda prin care se prepară și astădĭ, iar *Gay-Lussac*, *Thénard* (în *Franța*) și *Davy* (în Anglia), dovediră că e format din Clor și Hidrogen.

Starea naturală. Acidul clorhidric se găsesce liber în emanațiunile vulcanilor și disolvat în apele ce curg pe cóstele vulcanilor. *Boussingault* găsi în apele rîuluĭ *Vinagre*, care curge din Andiĭ Americeĭ de sud, 1 gr. 217 acid clorhidric la litru.

Preparația. Acest corp se prepară tratând clorura de sodiu cu acid sulfuric. Reacțiunea este următórea:

$$\underset{\text{Clorura de sodiŭ}}{2Na\ Cl} + \underset{\text{Acid sulfuric}}{SO_4\ H_2} = \underset{\text{Sulfat de sodiŭ}}{SO_4\ Na_2} + \underset{\text{Acid clorhidric.}}{2H\ Cl}$$

In vasul A (Fig. 28) punem bucăți mici de clorură de sodiŭ topită. Prin tubul T se introduce acidul sulfuric. Acidul clorhidric desvoltat,

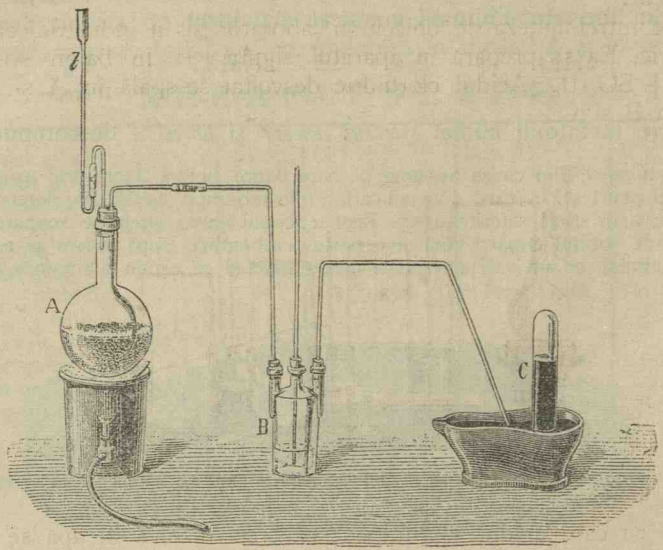


Fig. 28. Prepararea acidului clorhidric.

se spală în vasul B prin acid sulfuric și se adună în cilindrul C, umplut cu mercur.

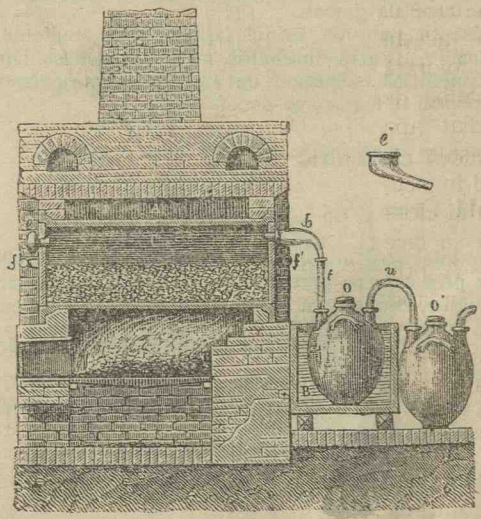


Fig. 29. Prepararea acidului clorhidric în industrie.

In industrie el se prepară în cantități mari, punênd 160 kgr. Na Cl în cilindrul de fontă (tuciŭ) C (fig. 29), și turnând peste acésta 130 kgr. acid sulfuric. Acidul clorhidric se culege în o serie de vase O, O' pline cu apă, în care se disolvă.

Proprietăți fizice. Acidul clorhidric e un gaz incolor cu miros înțepător și cu gust fórte acru. Densitatea luĭ este 1,20. Un litru de acest gaz cântăresce 1 gr. 614. El se licheface la 0° sub o presiune de 26,2 atmosfere saŭ la — 80° (Faraday) la presiunea ordinară. In stare lichidă este incolor, mobil, și are densitatea

1,27 (1). El este fórte solubil în apă, la 0° un volum de apă disolvă 500 volume de acid clorhidric. Acéstă disoluțiune are 36 % acid uscat.

Ea se întrebuințéză de obiceiŭ în laborator și în industrie, ca acid clorhidric. Ea se prepară în aparatul figura 30. In balon se pune Na Cl + SO_4 H_2. Acidul clorhidric desvoltat se spală în A și se disolvă în B și C.

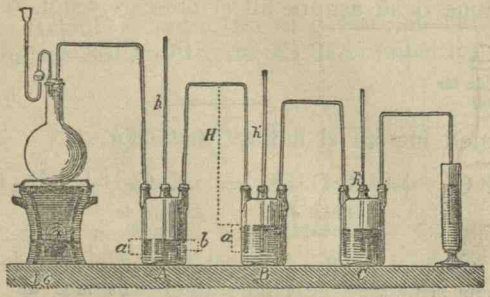


Fig. 30. Prepararea disoluțiuneĭ apóse de acid clorhidric.

Iuțéla cu care acidul clorhidric gazos se disolvă în apă se póte arăta prin următórea experiență: Sticla A (Fig. 31) se umple cu gaz acid clorhidric perfect uscat și se astupă cu un dop de cauciuc pătruns de un tub de sticlă subțire și închis la capĕtul din afară. Cufundăm capĕtul acesta al tubuluĭ într'un vas cu apă colorată în albastru, prin tinctura alcalină de turnesol, și'l spargem. Imediat apa se ridică țișnind înăuntrul vasuluĭ A până când îl umple, devenind în același timp roșie din cauza acideluĭ clorhidric. Ridicarea apeĭ în sus se face din cauza golueluĭ produs în A prin disolvarea repede a acideluĭ în apă.

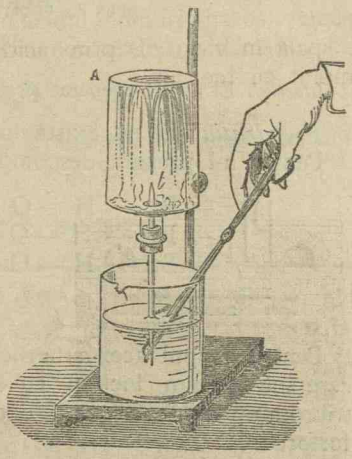


Fig. 31. Solubilitatea gazuluĭ acideluĭ clorhidric în apă.

Proprietăți chimice. Acidul clorhidric este un acid puternic, înroșesce hârtia de turnesol. El fumegă în contact cu aerul umed, din cauză că se hidratéză (H Cl + $6H_2$ O). Pus în contact cu vaporiĭ de amoniac, rĕspândesce un fum alb, format din clorură de amoniŭ.

(1) Luată în raport cu aerul.

$$\underset{\text{Acid clorhidric}}{H\,Cl} + \underset{\text{Amoniac}}{Az\,H_3} = \underset{\text{Clorură de amoniŭ}}{Az\,H_4\,Cl}$$

Acidul clorhidric se descompune prin căldură saŭ electricitate, în clor și hidrogen. Metalele 'l descompun formând *cloruri* și punênd hidrogenul în libertate.

$$\underset{\text{Acid clorhidric}}{6H\,Cl} + \underset{\text{Fer}}{Fe_3} = \underset{\text{Clorură ferică}}{Fe_2\,Cl_6} + \underset{\text{Hidrogen liber}}{3H_2}$$

Aceiași acțiune o aŭ asupra luĭ și óre-carĭ oxiḑĭ, d. e.:

$$\underset{\substack{\text{Sesquioxid de fer}\\\text{(Rugina)}}}{Fe_2\,O_3} + 6H\,Cl = Fe_2\,Cl_6 + 3H_2\,O$$

In același mod lucréză și hidrațiĭ metalelor.

$$H\,Cl + \underset{\substack{\text{Hidrat de}\\\text{potasiŭ}}}{K\,O\,H} = \underset{\substack{\text{Clorura de}\\\text{potasiŭ}}}{K\,Cl} + H_2\,O$$

Intrebuințarea. Acidul clorhidric e fórte întrebuințat în industrie. Cu el se prepară hidrogenul și bioxidul de carbon (CO_2) și se face un mare numĕr de producte chimice.

In medicină se întrebuințéză ca *caustic* (arḑĕtor) și pentru facerea limonadelor acide.

Acid bromhidric.

$$H\,Br = 81$$

Istoricul. El a fost preparat și studiat de *Balard.*

Preparația. El nu există în stare de libertate în natură.

Pentru a-l prepara descompunem *tribromura de fosfor* prin apă:

$$\underset{\text{Tribromura de fosfor}}{Ph\begin{matrix}-Br\\-Br\\-Br\end{matrix}} + \underset{\text{2 mol. Apă}}{\begin{matrix}H-O-H\\H-O-H\\H-O-H\end{matrix}} = \underset{\text{3. m. Acid bromhidric}}{\begin{matrix}H\,Br\\H\,Br\\H\,Br\end{matrix}} + \underset{\text{Acid fosforos}}{Ph\begin{matrix}-O\,H\\-O\,H\\-O\,H\end{matrix}}$$

Pentru scopul acesta fierbem într'un vas fosfor roșu cu apă, peste care introducem încetul cu încetul bromul. Se formézĕ maĭ întâiŭ tribromura de fosfor, care e descompusă în acid bromhidric și acid fosforos.

Proprietăți fizice și chimice. Acidul bromhidric curat e un gaz incolor, cu miros înțepĕtor, cu gust acid, cu densitatea 2,71. Un litru de acest gaz câtăresce 3 gr. 63 la 0°. El se licheface la—69° și se solidifică la—73°. Apa disolvă de 600 orĭ volumul sĕŭ de acid bromhidric la 0°. In cazul acesta se formézĕ un hidrat, care fierbe la 126°, conține 48,17% acid anhidru, așa dar corespunde la formula $HB + 5H_2O$. Soluțiunile apóse se descompun în contact cu aerul, dând brom și apă. $4HBr + O_2 = 2H_2O + 2Br_2$.

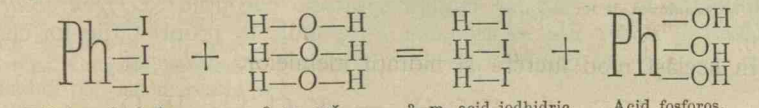
Acidul bromhidric se formézá direct din brom și hidrogen numaĭ la temperaturĭ înalte, și energia de combinațiune e cu mult maĭ mică decât la clor și fluor. Aceștia din urmă 'l scot din combinațiunea cu hidrogenul și din tóte combinațiunile neoxigenate.

Acidul iodhidric.

$$H\,I = 128.$$

Istoricul. El a fost descoperit de *Gay-Lussac* la 1814.

Preparația. Acidul iodhidric nu se găsesce în natură. Pentru a-l prepara, procedăm întocmaĭ ca la acidul bromhidric:



Triiodura de fosfor — 3. m. apă — 3. m. acid iodhidric — Acid fosforos.

Proprietățĭ fizice și chimice. Gaz incolor, cu densitatea = 4,44. El se licheface cu ușurință la 0° sub o presiune de 4 atmosfere și se solidifică la — 55°. E ușor solubil în apă; un volum de apă disolvă la 10°, 427 volume de acest gaz.

Soluțiunea apósă, fiind încălțită, distilă la 128° are o densitate = 1,70, conține 57,7% acid anhidru, corespunde prin urmare la formula: $HI + 5H_2O$.

Căldura și lumina sóreluĭ descompun acidul iodhidric gazos. Amestecând acest gaz cu oxigenul, el arde în contact cu o flacără.

$$4H\,I + O_2 \quad 2H_2O + 2I_2$$

Soluțiunile de acid iodhidric rezistă la lumină, dar sunt descompuse de oxigenul din aer.

RECAPITULATIE

	H Fl	H Cl	H Br	H I
Formula				
Greutatea moleculară . .	20	36,37	80,76	127,54
Temperatura lichefacereĭ la presiunea ordinară .	—	— 80°	— 69°	—55° solid
Densitatea (gaz).	—	1,29	2,71	4,44
Temperatura de fierbere a soluțiuneĭ saturate .	—	110°	126°	128°
Densitatea acestuĭ lichid.	—	1,27	1,47	1,70
Cantitatea de acid anhidru la suta de părțĭ din soluțiune.	36%	36%	48,17%	57,7%
Formula Hidratuluĭ . . .	$HFl+2H_2O$	$HCl+8H_2O$	$HBr+5H_2O$	$HI+5H_2O$

Combinarea halogenilor între dînșiĭ. Se cunosc următórele combinațiunĭ:

I Fl_5 = penta fluorura de iod; corp lichid, cu odóre displăcută.
I Cl = protoclorura de iod, solid cu densitatea 2,26, fusibil la 24°.
I Cl_3 = triclorura de iod, solid (ace galbene portocalii).

Aceștĭ din urmă 2 derivați se obțin prin acțiunea directă a cloruluĭ asupra ioduluĭ.

I (solid) + Cl (gaz) = I Cl + 6,700 calorii.
I (solid) + $_3$Cl (gaz) = I Cl_3 + 16,300 calorii.

Se maĭ cunosc și 2 combinațiunĭ cu bromul:

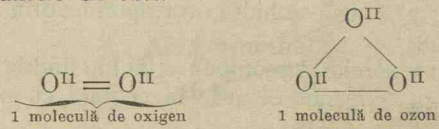
I Br = protobromura de iod, solid cristalin.
I Br_3 = tribromura de iod, lichid, brun închis, solubil în apă.

Ambele se obțin prin acțiunea directă a bromuluĭ asupra ioduluĭ.

Familia II. — Acéstă familie coprinde corpurile: *Oxigen*, *Sulf*, *Seleniŭ* și *Telur*. Ele se aséměnă fórte mult în proprietățile lor chimice. Fie-care se combină cu câte 2 atome de *hidrogen*.

Oxigenul.

Acest corp se prezintă în douĕ stărĭ cu totul deosebite: una în care molecula luĭ e formată din 2 atomĭ: O_2 cu greutatea moleculară = 32, alta cu molecula formată din 3 atomĭ: O_3 cu greutatea moleculară = 48. In starea întâia el pórtă numele de *oxigen*, în starea a doua numele de *ozon*.



Când atomiĭ de acelaș fel se grupéză în numĕr și în mod diferit pentru a forma molecule, eĭ daŭ nascere la corpurĭ simple, carĭ se deosebesc între dinsele prin proprietățile lor fizice și chiar prin unele proprietăți chimice. Aceste corpurĭ se numesc *alotrope* (cu altă formă) și faptul în sine se numesce *alotropie*.

Prin alotropie putem să ne convingem că proprietățile fizice și chimice ale unuĭ corp simplu nu depind numaĭ de felul atomilor, carĭ compun molecula, dar cu deosebire de *numĕrul* și *modul grupărei* lor în moleculă.

Exemple: Oxigenul, Ozonul și stările alotropice ale sulfuluĭ, arsenuluĭ, carbonuluĭ, etc.

Oxigenul ordinar.

O = 16 ; O_2 = 32.

Istoricul. Priestley în Anglia la 1772 și la 1774 prepară oxigenul. In acelașĭ timp (1774 — 1775) 'l prepară și *Scheele* din Svedia, fără a cunósce nimica din lucrările luĭ Priestley. La aceiașĭ epocă (1772—1774) marele chimist francez *Lavoisier* descoperi oxigenul, pe care îl studiă în mod complect, arătând rolul ce 'l are în oxidație, în combustiune și respirație.

Starea naturală. Oxigenul este corpul cel maĭ rĕspândit în natură.

In stare liberă se găsesce în aerul atmosferic în cantitate de $^1/_5$ din volumul aeruluĭ.

In stare combinată 'l găsim în apă, in cantitate de $^8/_9$ din greutatea acesteia; în roce, sărurĭ și în tóte ființele viĭ de la suprafața globuluĭ. Se crede că jumĕtate din masa globuluĭ terestru este făcută din oxigen.

Prepararea oxigenuluĭ. El se prepară prin descompunerea corpurilor oxigenate.

1. Discompunênd oxidul roșu de mercur prin căldură. (Priestley 1774).

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

Oxid roșu de mercur. — Mercur. — Oxigen.

Aparatul, în care se face reacțiunea acésta, e compus dintr'o retortă de sticlă A (fig. 32), în care se pune oxidul roșu de mercur. Oxigenul se adună în cilindrul E, iar mercurul rĕmâne parte în retortă, parte se subliméză în *m*.

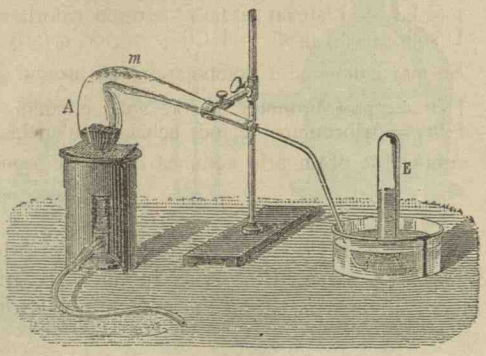


Fig. 32. Prepararea oxigenuluĭ din oxid de mercur.

2. Calcinând *cloratul de potasiŭ.*

$$2ClO_3K = 2KCl + 3O_2$$

Clorat de potasiŭ. — Clorură de potasiŭ. — Oxigen.

Luând 50 gr. de acéstă sare, obținem 29 litri oxigen.

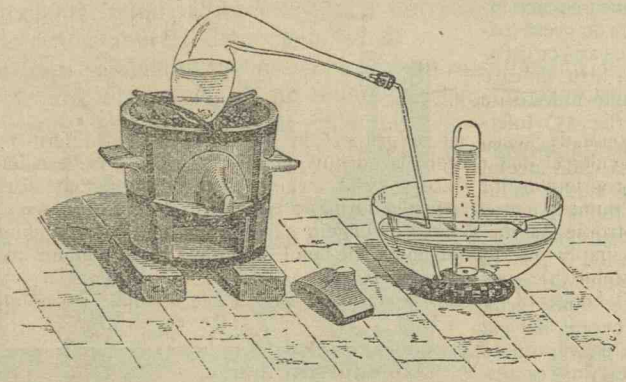


Fig. 33. Prepararea oxigenuluĭ din clorat de potasiŭ.

Aparatul este compus din o retortă de sticlă, în care se pune clorat de potasiŭ. Oxigenul se adună în cilindrul de sticlă, iar clorura de potasiŭ rĕmâne în retortă.

Iucălțirea retorteĭ se póte face cu gaz (fig. 33) saŭ cu cărbunĭ. Dacă se încălțesce prea repede se formézĕ perclorat de potasiŭ care se descompune numaĭ la temperaturile ridicate.

1) $2ClO_3K = KCl + ClO_4K + O_2$

Clorat de potasiŭ. — Clorura de potasiŭ. — Perclorat de potasiŭ. — Oxigen.

2) $ClO_4K = KI + 2O_2$

3. Calcinând *bioxidul de mangan (pirolusita).*

$$3Mn\,O_2 \quad = \quad Mn_3\,O_4 \quad + \quad O_2$$

Bioxid de mangan. — Oxid salin de mangan. — Oxigen.

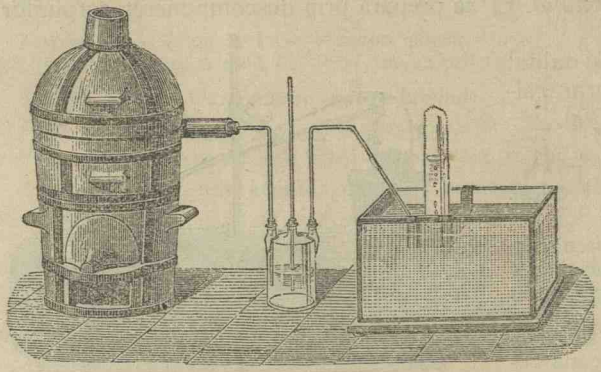


Fig. 34. Prepararea oxigenului din $Mn\,O_2$.

200 gr. din acest oxid pot produce 12 litri oxigen.

Substanța se pune într'o retortă de pământ, introdusă într'un cuptor (fig. 34), pentru a fi încălțită aprópe de 500°.

Este mult mai bine a se calcina împreună cloratul de potasiŭ amestecat cu $^1/_2$ din greutatea sa bioxid de mangan.

4. Prin descompunerea *acidului sulfuric.*

$$2\,HO{>}S^{VI}{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \quad = \quad {}_2S^{IV}{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \quad + \quad {}_2H_2O \quad + \quad O_2$$

Acid sulfuric = SO_4H_2. — Bioxid de sulf = So_2. — Apă. — Oxigen.

Reacțiunea se face într'o retortă de gresă (pământ silicios ars) cu capacitate de 1 litru, (în care se pun lame îndoite de platină C (fig. 35). Inferbîntăm retorta la roșu și lăsăm să cadă încetul cu încetul acidul sulfuric prin tubul T. Productele reacțiuneĭ trec prin țéva B. T', S. în fundul vasuluĭ de sticlă G. Țéva S fiind răcită printr'un curent de apă rece, face ca vaporiĭ de apă produși în reacțiune să se condenseze și să curgă în sticla F. Oxigenul și bioxidul de sulf se ridică în sticla G, care e umplută cu spărturi de sticlă peste care curge de sus în jos apă printr'un stropitor (G). Apa disolvă bioxidul de sulf formând *acidul sulfuros,*

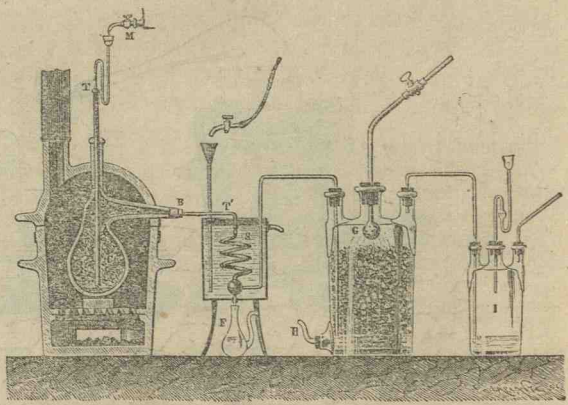


Fig. 35. Aparatul Deville și Debray pentru prepararea oxigenului prin descompunerea acidului sulfuric.

$$SO_2 \quad + \quad H_2O \quad = \quad SO_3H_2 \quad = \quad S^{IV}\begin{matrix}-OH\\=O\\-OH\end{matrix}$$

Bioxid de sulf. — Apă. — Acid sulfuros. — Idem.

pe când oxigenul spălat în apa din vasul I trece în gazometru.

Ca *preparațiuni industriale* ale oxigenuluĭ avem următórele:
Procedeul luĭ *Marguerite* care consistă în reacțiunile următóre, prin care se extrage oxigenul din aer.

a) $Ba^{II}O$ calcinat la roșu închis în contact cu aerul ne dă $Ba^{IV}O_2$

Oxid de bariŭ — Bioxid de bariŭ

b) $2BaO_2$ calcinat la roșu viŭ ne dă $2BaO + O_2$.

Procedeul luĭ *Tessié du Motay* și *Maréchal*, prin care se estrage oxigenul din aer:

a) $2MnO_2 + 4NaOH$ calcinate la 350° într'un curent de aer, ne daŭ:

$$2\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = Mn \begin{matrix} -O\,Na \\ -O\,Na \end{matrix} + 2H_2O.$$

Manganat de sodiŭ $= MnO_4Na_2$

Manganatul calcinat la 450° perde oxigenul luat din aer:

b) $2MnO_4Na_2 + 2H_2O = 2MnO_2 + 4NaOH + O_2$

Atât oxidul de bariŭ cât și bioxidul de mangan se regeneréză și pot să fie întrebuințate de maĭ multe orĭ în aceste reacțiunĭ.

Proprietăți fizice. Oxigenul e un corp gazos fără colóre, gust și miros, cu densitatea=1,10563. Un litru de oxigen cântăresce la 0° și presiunea normală 1 gr. 437. El a fost lichefăcut de *Pictet și Cailletet* (1877) la—140° sub o presiune de 300 atmosfere.

In aparatul fig. 9 la o presiune de 300 atmosfere și — 29°, producênd detentă, temperatura oxigenuluĭ din tubul *t* scade la — 200° și se observă o aburélă de oxigen lichid.

Oxigenul e solubil în apă și alcool precum și în argint topit. 100 volume de apă disolvă la 0°, un volum oxigen, iar argintul un volum de 22 orĭ maĭ mare de cât volumul sĕŭ.

Oxigenul lichid fierbe la—181° sub presiunea normală, când densitatea luĭ este 1,124.

Proprietăți chimice. Oxigenul se combină cu tóte corpurile simple afară de fluor, cu care nu se cunosc combinațiunĭ până acuma. Cu

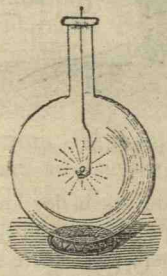


Fig. 36. Arderea carbonuluĭ în oxigen.

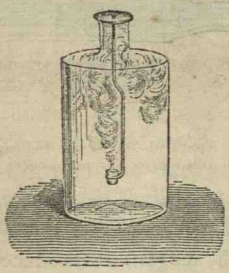


Fig. 37. Arderea fosforuluĭ saŭ sulfuluĭ în oxigen.

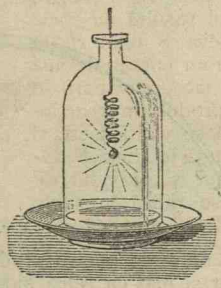


Fig. 38. Arderea feruluĭ în oxigen.

cele maĭ multe corpuri se combină direct cu desvoltare de căldură și lumină. El este tipul comburanților. Iată câte-va exemple:

Carbonul, fosforul, sulful, ferul, etc., aprinse și introduse într'un vas cu oxigen, ard cu flacără vie, combinându-se cu el și transformându-se în *oxiḑĭ*.

Dacă întroducem un bețișor de brad saŭ o lumînare, carĭ aŭ numaĭ cête-va puncte înroșite într'un vas cu oxigen, ele se aprind și ard cu flacără vie (fig. 39).

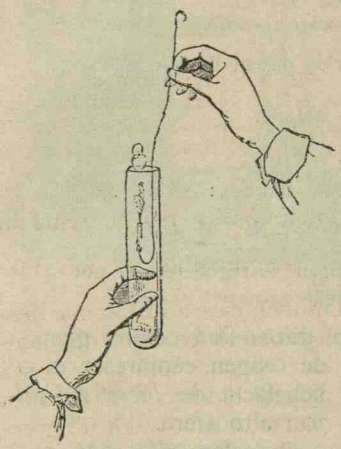


Fig. 39. Aprinderea uneĭ lumînărĭ care are numaĭ câte-va puncte înroșite, în oxigen.

Arderea lemnuluĭ, seuluĭ, petroleuluĭ, spirtuluĭ, hârtieĭ, etc. în aer saŭ oxigen este o *oxidațiune*, adică o combinațiune a elementelor lor (C,H) cu oxigenul. Aceste oxidațiunĭ se fac cu desvoltare de căldură și lumină (foc, flacără), în mod violent și se numesc *oxidațiunĭ iuțĭ* saŭ *combustiunĭ*.

Ferul și metalele, pe lângă oxidațiunile iuțĭ (fig. 38) se maĭ pot oxida și încetul cu încetul, producênd tot oxiḑĭ; aceste oxidațiunĭ se numesc *oxidațiunĭ lente*.

Ast-fel de oxidațiunĭ lente se produc și în corpul nostru. Oxigenul introdus în corp prin respirațiune, oxidéză țesuturile diferitelor organe, producênd căldura animală, apa și bioxid de carbon. Faptul acesta a fost dovedit de Lavoisier la 1777.

Oxigenul lichefiat perde proprietățile sale chimice, paralisate óre-cum prin scăderea temperatureĭ. In acéstă stare el póte sta *alĕturĭ cu fosforul* fără a se combina cu el.—*(Dewar*, Londra).

Intrebuințarea. Oxigenul se întrebuințéză în chimia industrială pentru prepararea unuĭ numĕr mare de combinațiunĭ oxigenate, și pentru albirea materiilor textile.

El se întrebuințéză în medicină saŭ ca gaz pentru a fi respirat de către anemicĭ, ofticoșĭ, etc. s'aŭ disolvat în apă (întocmaĭ ca apa gazósă) pentru a stimula digestiunea, etc.

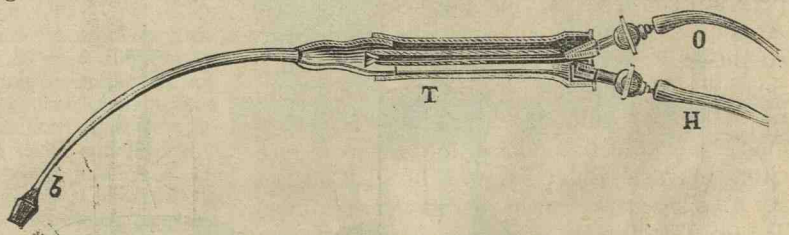


Fig. 40. Suflător cu oxigen și hidrogen.

El servesce pentru producerea temperaturilor ridicate. Dacă ardem gaz de iluminat și maĭ cu sémă hidrogen în oxigen, se produce o temperatură, la care se topesc cu înlesnire tóte metalele, chiar și platina.

Oxigenul și hidrogenul păstrate în gazometre separate sunt introduse într'un aparat numit *suflător* (chalumeau) făcut de *Deville*, (fig. 40) în care oxigenul intră prin O în țéva interióră, iar hidrogenul prin H în țéva exterióră. In drumul lor până la *b* se amestecă aceste gaze și la eșire pot fi aprinse. Aparatul servesce pentru topirea și lipirea metalelor.

Dacă îndreptăm acéstă flacără peste un bastonaș de *var nestins* (Ca O) saŭ magnezie (Mg O), acestea sunt încălțite la roșu alb și daŭ o lumină aprópe tot atât de puternică ca lumina electrică, numită lumina luĭ *Drummond*, întrebuințată pentru iluminat și telegrafia optică militară.

Ozonul.

$O_3 = 48.$

Istoricul. El a fost descoperit la 1840 de către Schönbein. Incă de la 1783 *Van Marum* observă că oxigenul supus într'un tub de sticlă la acțiunea scânteilor electrice, capĕtă un miros particular și proprietatea de a se combina la temperatura ordinară cu mercuriul. *Bequerel* și *Frémy* aŭ dovedit că *ozonul* e o *stare alotropică* a oxigenuluĭ.

Starea naturală. El există rĕspândit în atmosferă maĭ cu sémă în stratele superióre (în cantitate de $\frac{1}{450{,}000}$ din greutatea aeruluĭ). Prezența sa se datoresce fulgerelor și vegetațiuneĭ, care absorbind și descompunênd în urmă bioxidul de carbon, eliberéză o parte din oxigenul acestuia sub forma de ozon. Óre-carĭ corpurĭ, precum esența de terebentină, oxidându-se, ozonifică oxigenul din aer. Din cauza acésta arboriĭ, carĭ produc rășine, ca bradiĭ, fac ca atmosfera d'imprejurul lor să fie maĭ încărcată cu ozon.

Prepararea. Ozonul nu s'a obținut încă în stare de puritate. Până acum s'a obținut numaĭ ozon amestecat cu 50% oxigen.

Pentru a transforma oxigenul în ozon, ne servim de electricitate. Nu e bine să ne servim de scânteĭ electrice, căcĭ acestea discompun ozonul format, ci de descărcărĭ difuze numite *efluvii* (scurgerĭ). Cel maĭ bun aparat pentru ozon este al luĭ Berthelot (fig. 41). Acesta se compune dintr'un cilindru de sticlă cu picior F, în care se află introdus vasul B. Spațiul gol dintre ele e umplut cu acid sulfuric în care se cufundă electrodul +. Acest cilindru (B) póte fi cufundat într'un amestec rĕcitor. In vasul B intră un tub de sticlă A, care are un diametru cu puțin maĭ mic decât al sĕŭ. Tubul A e plin cu acid sulfuric și în el se cufundă electrodul. — Oxigenul intră prin tubul C la partea inferióră a tubuluĭ B și se ridică de jos în sus pentru a eși prin tubul DE. Trecênd prin spațiul inelar format prin tubul A și B, el e supus descărcărilor electrice, ce se fac pe tótă suprafața tubuluĭ A și B, din cauza acidului sulfuric în care se află electrodiĭ. Curentul electric e produs de 12 elemente *Bunsen* saŭ numaĭ două elemente și o bobină de inducțiune.

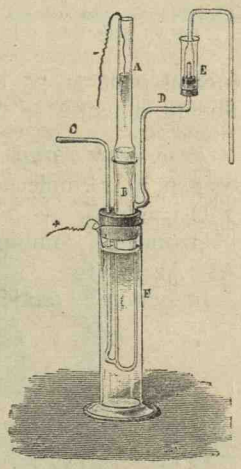


Fig. 41. Aparatul Berthelot pentru prepararea ozonuluĭ.

Lucrând la temperatura ordinară (+ 20°) vom obținea 8—10 %, la — 23°, 21 % și la—88°, 50 % ozon.

Ozonul se mai produce în următórele cazuri:

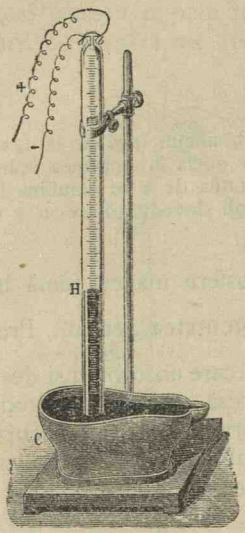


Fig. 42. Prepararea ozonului într'un eudiometru.

In timpul oxidațiuneĭ fosforuluĭ în contact cu aerul umed; descompunênd apa acidulată cu *acid cromic* printr'un curent electric, avênd electrozĭ de aur saŭ platină; făcênd să trécă mai multe scînteĭ electrice asupra oxigenuluĭ închis într'un tub de sticlă numit *eudiometru* (1) (fig. 42) cufundat în apă. In acest caz vom vedea că volumul oxigenuluĭ scade. Dacă tot oxigenul s'ar putea transforma în ozon, volumul ar trebui să scadă cu $^1/_3$.

$$3\ O_2 = 2\ O_3$$

3 vol. oxigen = 2 volume ozon

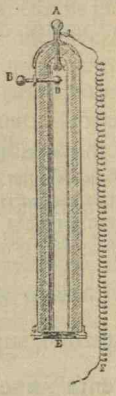


Fig. 43. Eudiometrul ordinar.

Proprietăți fizice. Ozonul este un gaz incolor, când îl privim în cantitate mică. Intr'un tub de cel puțin 2 m. pe care 'l punem între ochĭ și o suprafață albă, el apare cu o colóre albastră ca a ceruluĭ. Mirosul luĭ e pătrunzĕtor, și séměnă puțin cu mirosul usturoiuluĭ. $^1/_{100\cdot000}$ părțĭ de ozon în atmosferă se recunosc după miros.

La 0°, oxigenul ozonizat, comprimat fiind cu încetul până la 75 atmosfere, se coloréză în albastru indigo. Sub influența detenteĭ se obține o brumă albă, de ozon solidificat.

Proprietăți chimice. După *Berthelot* transformarea a 3 molecule de oxigen în 2 molecule ozon se face cu absorbire de căldură, căcĭ $2\ O_3 = 3\ O_2 + 29{,}600$ calorii.

Ozonul se combină direct la temperatura ordinară cu I, S, Ph, As, Az și Hg.

In genere el oxidéză tóte corpurile oxidabile la cald saŭ la rece, s. e

$$3\ SO_2 + O_3 = 3\ SO_3.$$

Dioxid de sulf — Ozon — Arhidrida sulfurică

$$3\ Pb\ S + 4O_3 = 3\ SO_4\ Pb$$

Sulfura de plumb (négră) — Ozon — Sulfat de plumb (alb)

(1) *Eudiometru* numim un tub de sticlă cu pereții groșĭ, închis la un capĕt, în care pătrund douĕ sîrme de platină *a* și *b* (fig. 43) ce sunt în legătură cu o baterie saŭ mașină electrică, prin care putem produce mai multe scânteĭ electrice în interiorul tubuluĭ.

El descompune prin oxidare fórte multe materiĭ organice și decoloréză albastrul de indigo (scrobélă albastră).

Ozonul e descompus și transformat în oxigen în contact cu pulberea de argint și oxidiĭ de cupru, mangan, plumb și hydrogen. Acelaș lucru se întêmplă și dacă 'l încălḑim la 250°, saŭ la 100° în contact cu apa.

Intrebuințarea. Existând în atmosferă de la 9 mgr. — 250 mgr. pentru 1 m. cub de aer și fiind în cantitate fórte mică în orașe, s'a admis, că el distruge miasmele și s'a căutat a se introduce ca desinfectant pentru spitale. Acésta ar confirma observația acelora carĭ susțin că epidemiile coincid cu dispariția ozonuluĭ din atmosferă.

Sulful.

$S = 16$; $S_2 = 64$ (la 1000°).

Istoricul. El a fost cunoscut din timpurile cele maĭ vechĭ, culegêndu-se cu ușurință dimprejurul vulcanilor.

Starea naturală. El se găsesce în mare cantitate în natură atât cristalizat cât și amorf; se găsesce cu deosebire în Italia, Sicilia și insulele mărei Mediterane, în regiunile vulcanice și împrejurul *solfatarilor* (vulcanĭ vechĭ).

In județul Prahova avem localităț fórte avute în sulf.

Se maĭ găsesc și în multe combinațiunĭ, precum sunt: sulfurile metalice (pirite), sulfatul de calciŭ (Gips), sulfatul de stronțiŭ (celestina), etc.

Preparația. Sulful se extrage în următórele moduri:

1. Prin distilațiune. La *Puzzole*, nisipurile vechiuluĭ crater, încărcate cu sulf (75—80%) sunt introduse în nisce vase de pământ A, carĭ sunt puse pe douĕ rînduri într'un cuptor. Fie-care din ele comunică cu câte un vas exterior B, în care se condenséză sulfu și din care curge în nisce hârdae cu apă (fig. 44.)

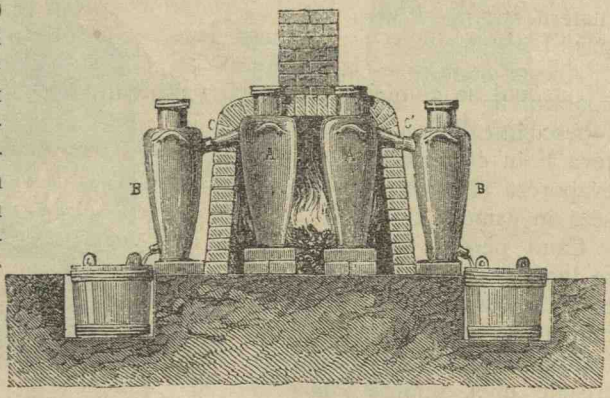


Fig. 44. Estragerea sulfuluĭ nativ prin distilare la Puzzole.

2. *Procedeul Calkeronilor.* La *Catanea*, *Palermo*, etc., din cauza lipseĭ de combustibil, se fac nisce arĭ circulare, puțin înclinate, cu diametrul de 10—20^m, înconjurate cu un zid înalt de 1 $^1/_2$—2^m nu-

ACADEMIA DE ARHITECTURA BIBLIOTECA

mite *Calkeroni* (A, fig. 45). In ele se aşéḍă bucăţi de pământ amestecat cu sulf (de la 200 — 1.200^{m} cubi) ast-fel în cât să rămână nisce coşuri *c*. Totul se acoperă cu pământ şi se pune foc sulfuluĭ. O parte din acesta arḍênd, desvoltă destulă căldură pentru a fuziona pe cele-l'alte.

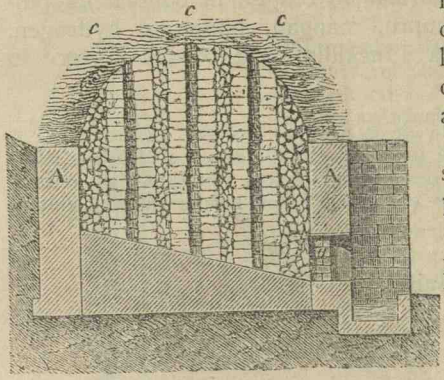


Fig. 45. Calkeroni (secţiune verticală).

Se estrage ast-fel 10 — 12% sulf din amestecul de sulf şi pământ, ce s'a întrodus.

3. Procedeul cu vaporĭ de apă. Din acelaşĭ amestec se scóte la Neapole 25% sulf, încălḍindu-se la 144° cu vaporĭ de apă la 4 atmosfere.

4. Prin calcinaţiunea piritelor în vase închise.

$$3\,Fe\,S_2 \quad = \quad F_3\,S_4 \quad + \quad S_2$$

Pirita (bisulfura de fer) — Sulfura de fer — Sulf

Calcinarea se face în cilindrele de fer A (fig. 46), iar sulful curge prin *b* în vasul cu apă C.

Acest procedeŭ se întrebuinţéză în ţĕrile avute în pirite.

Rafinarea sulfuluĭ. Sulful obţinut prin orĭ-care din aceste procedee conţine încă 2—3% materiĭ străine. Pentru a-l avea pur, 'l distilăm.

Acéstă operaţiune se face în aparatul fig. 47. Sulful brut se topesce în căldarea *d*, curge prîn ţéva F în cuptorul B, unde se evaporéză şi vaporiĭ se condenséză în camera G.

Când pereţiĭ camereĭ G nu se încălḍesc peste 100°, ceeace se întêmplă dacă se distilă numaĭ 300 kgr. în 24 ore, sulful se depune sub forma de cristale micĭ, numite «*flóre de sulf*».

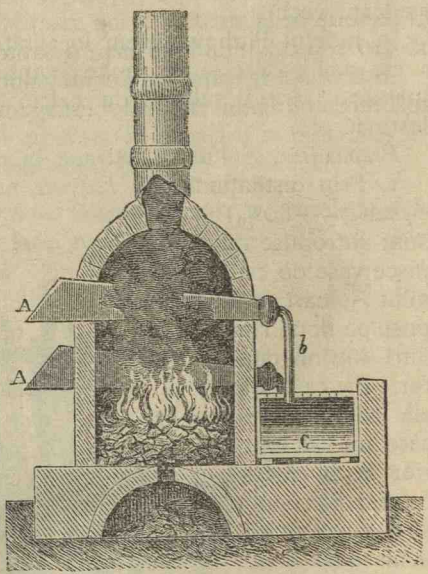


Fig. 46. Prepararea sulfuluĭ din pirite.

Dacă distilăm în aceeaşĭ durată de timp 1800 kgr., temperatura pereţilor camereĭ se ridică peste 115°, şi sulful lichid se adună la partea inferióră, de unde curge în tiparurile M şi se obţin cilindre saŭ bastóne de sulf.

Sulful se prezintă în mai multe stări alotropice.

Sulful cristalizat { (1) Octaedric (2) Prismatic
Sulful amorf . { (3) Insolubil (4) Móle.

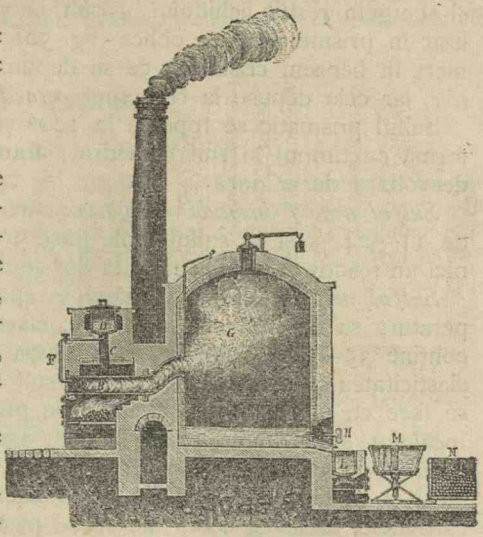


Fig. 47. Rafinarea sulfului.

Sulful octaedric se găsesce în natură cristalizat în octaedrii din sistemul prismei rombice drepte (fig. 48). El e de colóre galbenă, transparent, nu se alteréză la aer la temperatura ordinară, n'are gust, nici miros. Colórea galbenă dispare, dacă 'l rĕcim la—50°. Aceste cristale se pot obține disolvând sulful din comerț în sulfura de carbon, și evaporând cu încetul acéstă soluțiune. Densitatea luĭ este 2,03. El se topesce la 114° și fierbe la 440°. Incălḍindu-l observăm faptele următóre:

La 114—117° el este lichid, galben deschis, mobil. Turnându-l în apă rece, obținem sulf solid, sfărămicios și galben.

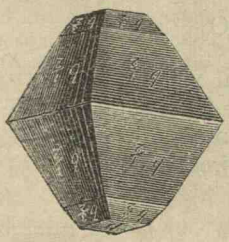
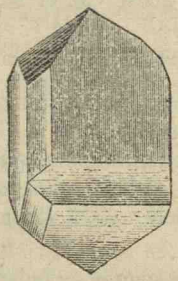


Fig. 48. Sulf octaedric.

Fig. 49. Creuzet.



Fi. 50. Sulf prismatic.

La 150° lichidul e consistent cu colóre roșie închisă.
La 170°—200° devine o masă viscósă, nu curge din vas, de colóre négră.
La 330°—340° devine iarăși lichid, mobil, cu colóre închisă și turnat în apă rece ne dă sulf móle.
La 440° fierbe dând vaporĭ bruni.

Sulful prismatic. Dacă topim sulful din comerț într'un *creuzet* (1)

(1) *Creuzet* se numesce un vas de metal, porțelan saŭ pămînt, cu formă conică, acoperit cu un capac. El servesce la topirea corpurilor greŭ fusibile.

(fig. 49), 'l lăsăm să se răcéscă până când se solidifică la suprafață și scurgem restul lichiduluĭ, găsim pe pereții creuzetuluĭ sulf cristalizat în prisme rombice oblice (fig. 50). Dacă disolvăm sulfu din comerț în benzen, cristalele, ce se depun între 80°—75° sunt *prismatice,* iar cele depuse la rece sunt *octaedrice.*

Sulfu prismatic se topesce la 120° și fierbe la 440°. El se transformă cu timpul în sulf octaedric; transformarea acésta se face cu desvoltare de căldură.

Sulfu amorf insolubil se găsesce în sulfu din comerț în cantitate de 11—24 % și în sulfu móle între 35 și 60 %. El nu se disolvă în nicĭ un reactiv și încălțit fiind la 80° se transformă în sulf prismatic.

Sulfu móle se obține turnând în apă sulfu topit aprópe de temperatura sa de fierbere. El e móle, elastic și galben ca chihlibarul și conține 35—60 % sulf insolubil. După câte-va țile de la preparare, elasticitatea sa dispare și el devine sulf ordinar. Acéstă transformare se face cu pierdere de căldură. Se póte face experiența următóre: Incălțim sulfu móle exact la 95°, atunci el se transformă în sulf ordinar pierdênd atâta căldură cât și temperatura luĭ se ridică la 112° și se licheface în parte. O mică cantitate de iod (una la sută), cărbunele, uleiul și céra, fac să se păstreze maĭ multă vreme sulfu în stare móle.

Proprietăți chimice. După oxigen, fluor, clor, brom și iod, sulfu e cel maĭ electronegativ dintre corpurile grupuluĭ al II-lea și al III-lea.

Frecat saŭ încălțit în contact cu aerul devine fosforescent pe la 200°, se aprinde la 250° și arde cu o flacără albastră.

In acest caz el se combină dând SO_2 (bioxid de sulf.)

$$S + O_2 = SO_2$$

In oxigen combinațiunea e cu mult maĭ vie, dacă 'l introducem aprins (fig. 37).

Elementele halogene, seleniul, telurul și maĭ tóte corpurile grupuluĭ al II-lea, afară de azot, se combină direct cu sulfu, tot așa și metalele, afară de aur și platină.

Intrebuințarea. — Industria consumă pe fie-care an țecimĭ de milióne de klgr. sulf pentru facerea ierbeĭ de pușcă, chibriturilor, numeróselor producte chimice, lucrarea cauciuculuĭ, pentru fixarea feruluĭ în piatră, etc.

In medicină se întrebuințéză în contra parasiților.

Seleniul

$$Se = 78{,}90 \; ; \; Se_2 = 157{,}80$$

El a fost descoperit de *Berzelius* la 1817. Are fórte mare asemĕnare cu sulfu. In sulfu din insulele *Lipari,* în piritele de la *Fahlun* în Svedia precum și în cele din Boemia și piritele cuprése din Anglia se găsesce seleniŭ. El are o suprafață lucie, colóre négră, aspect sticlos; vĕdut prin transparență este roșu. Densitatea luĭ=4,28. Se cunosc combinațiĭ ale selenuluĭ cu argintul, plumbul, cadmiul, etc.

El se găsesce în stare amorfă și în stare cristalină, este prin urmare dimorf și devine viscos prin încălțire ca și sulful. Seleniul cristalisat se topesce la 217° și fierbe la 700°, dând vapori galbeni. Combinațiunile sale sunt analoge cu ale sulfului.

Telurul

$$Te = 125 \; ; \; Te_2 = 250$$

El a fost descoperit de *Müller de Rechenstein* la 1782 în minele de aur din Transilvania. El se găsesce combinat cu aurul, argintul, plumbul și cuprul. Aspectul lui este metalic, colórea cenușie ca a oțelului, cristalisézā în sistemul romboedric, se topesce la 500° și distilă într'un curent de idrogen. Are aceleași proprietăți chimice ca sulful și seleniul.

Recapitulație.

Simbolul și valența	O^{II}	$S^{II, IV, VI}$	$Se^{II, IV, VI}$	$Te^{II, IV, VI}$
Greutatea atomică	15,96	31,98	78,9	125
Temperatura de topire	—	114°—120°	217°	500°
» « fierbere	—181°	440°	700°	1000°—1200°
Densitatea	—	1,95 și 2,07	4,2 și 4,8	6,2
Densitatea vaporilor	1,1056	2,22 (1000°)	5,68 (1450°)	9 (la 1390°).

Apa saŭ Protoxidul de Hidrogen.

$$H_2O = H—O—H = 18$$

Istoricul. Compozițiunea apeĭ nu putea să fie cunoscută înainte de a se fi studiat oxigenul și hidrogenul. *Macquer* și *de la Metherie* la 1776, observară că în timpul ardereĭ hidrogenuluĭ se produc vapori de apă. *Cavendish* (1781) dovedi compoziția apeĭ, dar lucrările sale fură date la lumină în urma mareĭ descoperirĭ a lui *Lavoisier* care la 24 Iunie st. n. 1783 prepară d'impreună cu *Laplace* 15 gr. 608 apă, ardênd hidrogenul în aer atmosferic, iar la 1784 d'impreună cu *Meusnier* făcu proba contrariă, discompunênd apa în O și H prin ferul roșu.

Starea naturală. Apa este unul dintre corpurile cele maĭ respândite la suprafața pămîntuluĭ, unde se găsesc în tóte 3 stările: gazósă lichidă și solidă. Afară de apa de plóie, tóte apele din natură conțin diferite săruri în disoluțiune.

Ea intră în constituția unuĭ număr mare de roce și în cantitate de 50—75% în plante și animale.

Prepararea apeĭ pure. Din cauză că maĭ tótă apa din natură conține substanțe străine în disoluție, ea nu e curată din punct de vedere chimic și trebuesce să o purificăm. Purificarea eĭ se face prin *distilație.* Acéstă operație se face în aparatul (fig. 51) numit *alambic.*

In căldarea *a* se pune apa care se fierbe prin căldura foculuĭ de sub ea. Vaporiĭ de apă trec prin capacul *b*, *c* în țéva *d d* care e întórsă în spirală *(serpentin* saŭ trâmnic), și cufundată în vasul *e* prin care curge apa rece de la robinetul K. Vaporiĭ se condenséză și curg în vasul *g*.

Acéstă apă formată din vaporiĭ condensați este curată și se nu-

mesce *apă distilată*. Acelaș lucru putem să-l facem și cu aparatul fig. 52, când vrem să preparăm cantități mai mici.

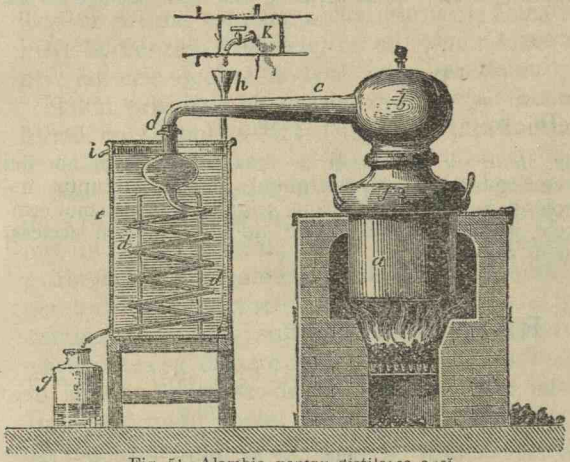


Fig. 51. Alambic pentru distilarea apeĭ.

Analiza apeĭ. Lavoisier este cel d'întâiŭ care a făcut analiza apeĭ, (1774) vezĭ pag. 27 fig. 3.

Se póte face analiza apeĭ și prin voltametru, după cum s'a descris la pagina 26 fig. 1

Sinteza apeĭ. Daca aprindem hidrogenul în aerul atmosferic, el arde cu o flacără mică combinându-se cu oxigenul și produce **apă.**

Experiența se face în modul următor:

Hidrogenul se produce în vasul *a* (fig. 53) trece și se usucă în *c b* în care se află vată, și arde în *d*. Vaporiĭ de apă se condenséză pe marginea interióră a clopotuluĭ de sticlă, de unde cad sub formă de picăturĭ în farfuria de sub clopot.

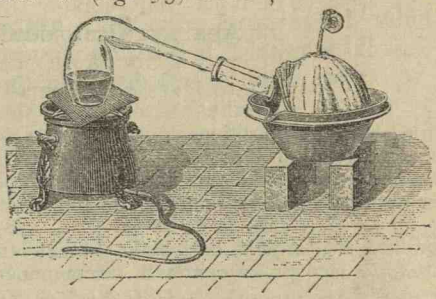


Fig. 52. Distilarea apeĭ.

Acésta este o sinteză, care ne arată numaĭ compoziția calitativă a apeĭ. Pentru a afla și cantitățile de oxigen și hidrogen ce se găsesc în o cantitate órecare de apă (și prin urmare într'o moleculă) procedăm în următórele douĕ moduri:

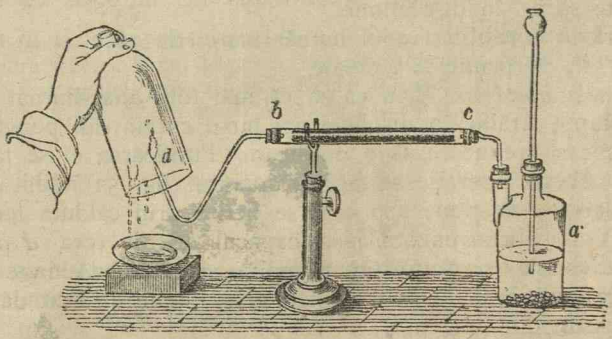


Fig. 53. Producerea apeĭ prin arderea hidrogenuluĭ în aer.

1. *Determinarea în volume*, făcută de *Gay-Lussac* și *Humbold* la 1805.

Intr'un *eudiometru* (fig. 43) cu pereții grosi, aședat cu gura în jos într'un vas cu mercur se introduce un volum de oxigen și 2 volume de hydrogen. Eudiometrul se fixéză bine ca la fig. 42. Provocând printr'o butelie de Leyda o sehînteie între a și b, se produce o explozie puternică și mercuriul se ridică în eudiometru purtând pe suprafața luĭ o picătură de apă.

Reamintindu-ne că tóte gazele aŭ în volume egale același numér de molecule, putem explica acéstă sinteză în modul următor;

2 volume hidrogen + 1 volum oxigen = 2 volume apă (vaporĭ).

$$2\ (n\ H_2) + n\ O_2 = 2\ (n\ H_2\ O)$$

In eudiometru însă, lucrând la temperatura ordinară, vaporii de apă se transformă în apă lichidă.

Fig. 54. Sinteza apeĭ în eudiometru.

Putem face aceeași experiență și în aparatul fig. 54. Se introduc în eudiometrul A, volume egale de hidrogen și oxigen. După trecerea scînteeĭ electrice vedem că maĭ rĕmâne $^1/_4$ din volumul total al gazelor introduse, ceea-ce se póte mĕsura în tubul gradat E, în care lăsăm să se sue gazul rĕmas, deschidênd robinetul B. Gazul rĕmas este oxigen.

$$2\ (n\ H_2) + 2\ (n\ O_2) = 2\ (n\ H_2\ O) + n\ O_2.$$

Ast-fel s'a dovedit că apa e formată din 2 volume hidrogen și un volum oxigen, ceea ce se póte reprezenta prin formula $H_2\ O$.

2. *Determinarea în greutăți* făcute de *Dumas* la 1843.

Acéstă sinteză se face oxidând hidrogenul cu o cantitate anumită de oxigen. Cântărind apa ce se formézĕ putem să aflăm și cantitatea de hidrogen ce s'a întrebuințat.

$$x\ (H) + p\ (O) = P\ (apă)$$
$$x\ (H) = P\ (apă) - p\ (O)$$

Oxigenul este luat din o cantitate cântărită de *oxid de cupru* (Cu O).

Hidrogenul produs în vasul Z (Fig. 55) se purifică în tuburile *l* și se usucă în tuburile T, ast-fel în cât ajunge curat în C. Balonul *C* conține oxidul de cupru, care fiind încălțit dă hidrogenuluĭ o parte din oxigenul sĕŭ. Cântărindu-l înainte și după experiență vom avea oxigenul perdut (p).

Apa formată se adună în balonul E și ultimele părți sunt reținute în tuburile q și Q. Acestea, cântărite înainte și după experiență, ne dau cantitatea de apă, ce s'a format (P).

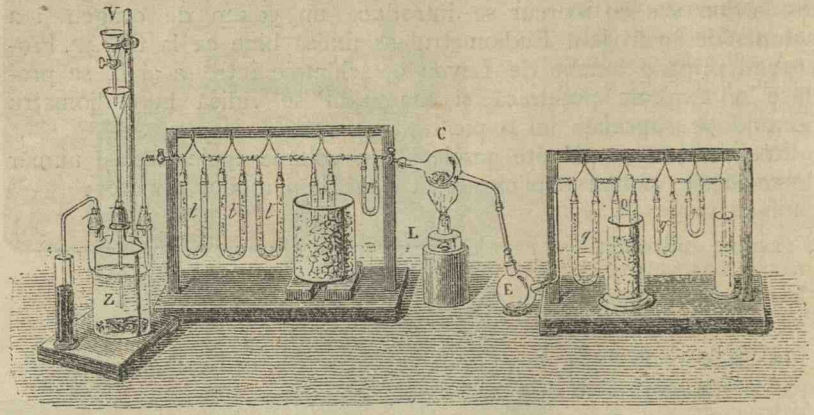


Fig. 55. Sinteza apeĭ (Dumas).

P—p ne dă x, adică cantitatea de hidrogen ce s'a oxidat pentru a se transforma în P gr. apă.

Ast-fel s'a constatat că apa e compusă în modul următor:

	In greutate		In volume	In atomĭ
	La sută	In 1 moleculă		
Oxigen	88,89	16	1	1
Hidrogen	11,11	2	2	2
	100,	18	2 volume	1 moleculă

Proprietăți fizice. Apa curată este fără colóre, fără gust și fără miros; dacă privim prin transparență un strat mai gros de apă, sub influența razelor solare, 'l vedem albastru.

Ea se solidifică la 0°, dar póte să rămână lichidă până la — 17°, cu deosebire în tuburile capilare, ceea ce ne explică pentru ce arborii nu înghéță iarna. Densitatea apeĭ la 0° este 0,9998 iar a gheței 0,9167, așa dar ghiața fiind mai ușóră plutesce pe apă. La + 4° apa are densitatea cea mai mare; greutatea unuĭ centimetru cub de apă la acéstă temperatură e luată = 1 (1c. cub = 1 gr.) Ea este de 772 orĭ mai densă de cât aerul.

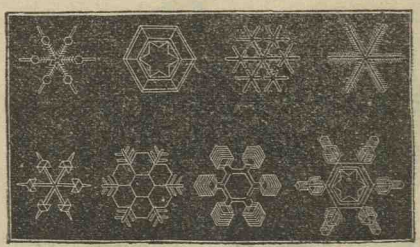


Fig. 56. Cristale de apă.

Apa cristaliséză prin rĕcire în *sistemul hexagonal* și în *sistemul prismeĭ pătrate;* ea este prin urmare un *corp dimorf.*

Corpurile, carĭ cristaliséză în două sisteme cristaline, se numesc *dimorfe:* acelea carĭ cristalizéză în mai multe sisteme sunt *polimorfe.*

La presiunea ordinară apa fierbe la 100°. Densitatea vaporilor ei este 0,623. Temperatura fierbereĭ cresce cu presiunea. La 10 atmosfere, fierbe la 180° iar la 28 atmosfere la 230°9.

Apa lichidă, aruncată pe o suprafață metalică înroșită, ia o formă sferoidală și se mișcă necontenit de la un loc la altul din cauza evaporațiuneĭ repedĭ, pe când temperatura părțeĭ rămase lichide scade până la + 96° *(Boutigny)* și chiar până la 50° *(Lu a)*.

Apa este o combinație *exotermică*. căldura desvoltată la formarea ei diferă și după starea de agregațiune, în care o obținem.

Fig. 57. Forme cristaline numite florĭ de ghiață (în picĭură și în zăpadă).

$$nH_2 + nO = nH_2O \text{ gazósă} + 58{,}200 \text{ cal.}$$

2 gr. 16 gr. 18 gr.

« « « lichidă + 69,000 cal.

« « « solidă + 70,400 cal.

Proprietăți chimice. Datele termochimice ne arată că apa este un compus fórte stabil, pentru că are trebuință de o mare cantitate de energie pentru a se desface în componentele sale. Discompunerea saŭ *disociarea* apeĭ începe la 1000° și pe la 1900°, jumătate din cantitatea apeĭ întrebuințate este disociată.

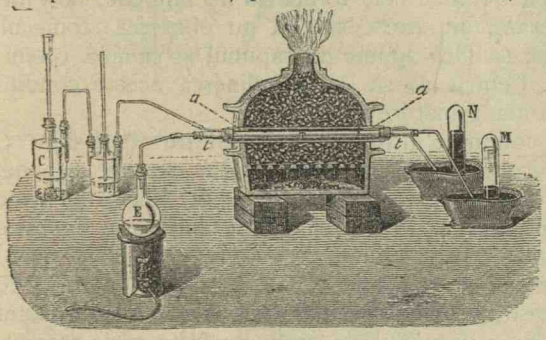


Fig. 58, Disoluția apeĭ.

Acest fapt s a probat de *S-te Claire Deville* prin aparatul fig. 58. In E se produc vaporiĭ de apă, carĭ trec în tubul *t*, *t*, făcut din porțelan poros și care se află închis în alt tub *a*, *a*, făcut din porțelan smălțuit pe dinăuntru. Ambele sunt infierbîntate în cuptor.

In vasul C se produce *bioxid de carbon* (CO_2) care umple tubul exterior *a a*.

Vaporiĭ de apă, ce aŭ intrat în *t* se condenséză în M. Apa disociindu-se în tubul *t*, oxigenul se duce în M, d'asupra apeĭ condensate iar, hidrogenul pĕtrunde pereții tubuluĭ poros *t*, trece în *a a* și de acolo în N, unde are un volum de douĕ orĭ maĭ mare de cât oxigenul din M.

Am vĕdut la hidrogen că potasiul și sodiul (fig. 59) descompun apa la temperatura ordinară.

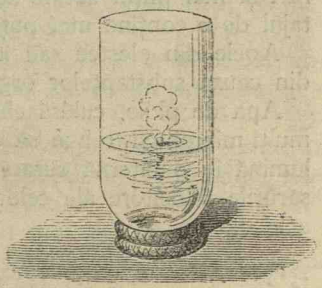


Fig. 59. Descompunerea apeĭ prin potasiŭ.

Aceste fapte se explică prin datele termochimice, căcĭ oxidiĭ metalicĭ sunt maĭ stabilĭ de cât apa.

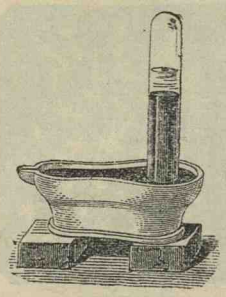


Fig. 60. Culegerea hidrogenuluĭ, care rezultă din descompunerea apeĭ. In cilindrul cu mercur s'a introdus puțină apă și în urmă Na învelit în hârtie.

$H_2 + O = H_2O$ lichidă $+ 69{,}000$ cal.
$Na + H_2O = NaOH + H + 135{,}600$ »
$K + H_2O = KOH + H + 139{,}600$ »

Așa dar și sodiul și potasiul vor descompune apa.

Următórele corpurĭ combinându-se cu oxigenul produc alăturatele cantităț de căldură:

$Ag_2 + O = Ag_2O + 6{,}000$ cal.
$Hg + O = HgO + 30{,}600$ »
$Cu + O = CuO + 40{,}800$ »
$Zn + O = ZnO + 85{,}400$ »
$Ca + O = CaO + 131{,}400$ »

Dintre tóte aceste metale numaĭ Ca și Zn (la cald) vor putea să disocieze apa, tóte cele-l'alte sunt fără acțiune asupra eĭ.

Intrebuințarea apeĭ. Apele ce se găsesc la suprafața pământuluĭ aŭ întrebuințărĭ diferite după compoziția lor.

Apele de bĕut. O apă bună de bĕut trebue să fie limpede, fără miros, plăcută la gust, aerată, imputrescibilă, să nu oboséscă stomacul, să fiarbă bine legumele, să facă spume cu săpunul și să aibă o temperatură de 10^0—12^0. Pentru ca să se îndeplinéscă aceste condițiĭ trebue să aibă compoziția următóre:

Totalitatea sărurilor conținute într'un litru să fie între $0^{gr.}$, 1 și $0^{gr.}$ 5. Acest amestec de sărurĭ trebue sĕ fie compus din clorure alcaline, bicarbonat de caliciŭ, sulfațĭ alcalinĭ și terosĭ, silice, silicațĭ și urme de aluminiŭ, fer și fluor. Apa nu trebue să conție substanțe organice și trebue să aibă oxigen disolvat între $7^{cc.}$ și $10^{cc.}$ la litru, azot: $15^{cc.}$—$21^{cc.}$ la litru, bioxid de carbon (CO^2): $8^{cc.}$—$22^{cc.}$ la litru, de unde resultă că aerul disolvat în apă are maĭ mult oxigen față cu azotul de cât în atmosferă, dar și bioxidul de carbon e fórte mult crescut.

Apele de bĕut se împart în: ape de isvor, de puțurĭ, de rîurĭ și fluviĭ și de lacurĭ saŭ eleștee. La acestea se maĭ anexéză și apa de plóie.

Apele de isvor și puțurĭ curate sunt în general maĭ avute în sărurĭ și maĭ puțin aerate de cât apele de rîurĭ și fluvii, dar aŭ avantajul de a conține maĭ puține substanțe organice și organizate.

Apele din eleștee saŭ lacurĭ sunt cele maĭ puțin bune de bĕut, din cauza substanțelor organizate, ce conțin.

Apa de plóie, culésă chiar de pe acoperișurĭ curate conține fórte mulțĭ microbĭ și trebue să fie păstrată maĭ multe sĕptĕmânĭ, ferită de lumină în o citernă curată, pentru a fi bună de bĕut. Ea nu conține sărurile folositóre ale celor-l'alte ape, ci numaĭ urme de amoniac și acid azotos.

Fórte adese-orĭ apele de bĕut conțin organisme viĭ, dintre carĭ multe pot sĕ să fie vătămătóre sănătățiĭ. Ast-fel avem printre microbĭ *zooglea* (fig. 61). *diplococcus*

(fig. 62), *sarcinele* (fig. 63), *streptococcus* (fig. 64), *bacilii desvoltați* (fig. 65), *bacilĭ* (fig. 66), *bacterĭ* (fig. 67) și *vibrionĭ* (fig. 68), pe lângă care se mai găsesc o mulțime de *sporĭ*, *alge*, *fermenți* și *mucegaiurĭ*.

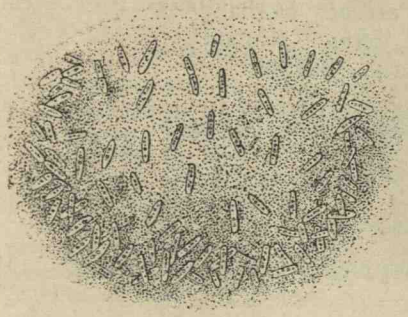


Fig. 61. Zooglea.

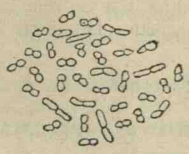


Fig. 62. Diplococcus.

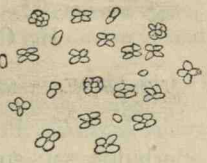


Fig. 63. Sarcine.

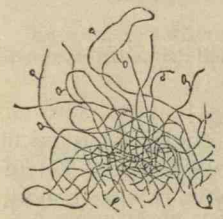


Fig. 65. Bacilii desvoltați.

Fig. 66. Bacilĭ.

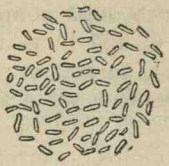


Fig. 67. Bacterii.

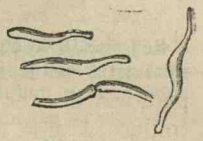


Fig. 68. Vibrionĭ.

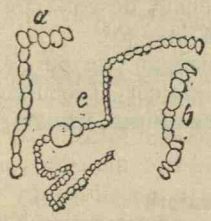


Fig. 64. Streptococcus.

Un centimetru cub de apă bună de băut conține de la 8.000—11.000 microbĭ, pe când o apă curgătóre póte conținea de la 180.000—244.000 microbĭ în c. c.; ast-fel un pahar din acéstă apă póte conținea până la *30.000.000 microbĭ*. Mulți din acești microbĭ sunt germeniĭ diferitelor bóle. Acești microbĭ pot fi depărtați, făcênd să trécă apa printr'un filtru de porțelan poros, numit filtrul luĭ *Pasteur*. In apa de Dâmbovița, filtrată rĕŭ, se află 50.000 microbĭ în un c. c. (Babeș).

Apele selenitóse, Apele carĭ conțin sulfat și clorură de calciŭ în cantitate maĭ mare de 0 gr., 25 la litru, se numesc *selenitóse* și nu sunt bune pentru sănĕtate.

Când apele conțin mult carbonat de calciŭ ele se numesc *incrustante*, căcĭ acoper obiectele puse înăuntrul lor cu un strat de carbonat de calciŭ.

Apele mineralizate se numesc acelea, carĭ conțin óre carĭ sărurĭ în cantitate mare. Unele dintre ele se întrebuințéză în medicină. Ele sunt de maĭ multe feluri:

Apele clorurate, carĭ conțin mulțĭ cloruri (isvórele sărate).

Apele iodurate și bromurate, carĭ conțin ioduri și bromuri (precum apele de la Vulcana, Govora și Lacul-Sărat).

Apele sulfuróse, carĭ conțin sulfure solubile și hidrogen sulfurat (Puciósa, Strunga, Olănescĭ, Călimănescĭ).

Apele feruginóse, carĭ conțin fer, (Slănic, Strunga).

Apele arsenicale, carĭ conțin și arsenic (Dorna).

Apele carbonate alcaline (Slănic, Siriu, Căciulata).

Apele sulfatate alcaline și clorurate (Bălțătescĭ).

Apa oxigenată = Bioxidul de hidrogen.

$$H_2O_2 = H-O-O-H = 34$$

Istoricul. Ea a fost preparată de *Thénard* la 1818.

Preparația. Pentru a o prepara tratăm bioxidul de bariŭ cu acid clorhidric saŭ sulfuric:

1. $Ba O_2 + {}_2H Cl = Ba Cl_2 + H_2 O_2 + 22{,}000$ cal.

Bioxid de bariŭ — Acid clorhidric — Clorura de bariŭ — Apa oxigenată

2. $Ba O_2 + SO_4 H_2 = SO_4 Ba + H_2 O_2$

Bioxid de bariŭ — Acid sulfuric — Sulfat de bariŭ — Apa oxigenată

Reacțiunea trebue să se facă la o temperatură scădută. Lichidul cules se filtrézâ și se distilă în vid pentru a se obține curat. Apa oxigenată se maĭ formézâ și în o mulțime de alte reacțiunĭ.

Proprietățĭ fizice și chimice. Apa oxigenată, obținută prin distilare în vid, este un lichid sirupos, cu gust metalic, cu densitatea 1,455, și conține încă apă ordinară. 1 litru de apă oxigenată desvoltă, fiind descompusă, 475 litri oxigen. Ea nu se solidifică la —30°.

Căldura, pulberea de cărbunĭ, de bioxid de mangan, de aur, argint și platină, oxid de fer și oxid de plumb (masicot), precum și fibrina, o descompun cu ușurință, conform cu ecuațiunea următóre, *ele rèmân însă intacte.*

$$H_2 O_2 = H_2 O + O + 23{,}070 \text{ calorii.}$$

Bioxidul de plumb și oxidiĭ de aur, argint, platină, acidul manganic și permanganic precum și ozonul, o descompun cu violență, *descompunêndu-se și eĭ în parte saŭ în totalitate.*

$Pb O_2 + H_2 O_2 = Pb O + H_2 O + O_2.$

Bioxid de plumb — Apa oxigenată — Oxid de plumb — Apă — Oxigen

$Ag_2 O + H_2 O_2 = Ag_2 + H_2 O + O_2$ (cu explozie)

Oxid de argint — Apa oxigenată — Argint — Apă — Oxigen.

$O_3 + H_2 O_2 = H_2 O + 2O_2$

Ozon — Apă oxigenată — Apa — Oxigen.

Arsenicul, monoxidii de potasiŭ, sodiŭ, bariŭ, calciŭ și stronțiŭ, *o descompun, oxidându-se ;*

$$\underset{\text{Arsenic}}{As_2} + \underset{\text{Apa oxigenată}}{3H_2O_2} = \underset{\text{Anhidrida arseniósă}}{As_2O_3} + \underset{\text{Apă}}{3H_2O}$$

$$\underset{\text{Oxid de calciŭ}}{CaO} + \underset{\text{Apa oxigenată}}{H_2O_2} = \underset{\text{Bioxid de calciŭ}}{CaO_2} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

Apa oxigenată se recunósce în modul următor : Se pune într'o epruvetă câteva picături din ea într'o soluțiune de acid cromic, se tórnă peste ele puțin eter și se amestecă bine. Stratul de eter se coloréză în albastru închis.

Întrebuințări. Ea, fiind un oxidant puternic, se întrebuințéză pentru a descolora țesăturile fine, penele, mătasea și chiar pĕrul. Pĕrul negru devine blond prin acțiunea apeĭ oxigenate.

Tot din acéstă causă se întrebuințéză la restaurarea tablourilor vechĭ, la carĭ părțile văpsite în alb cu *ceruză* (carbonat de plumb) séŭ înegrit cu timpul, prin transformarea acesteia în sulfură de plumb. Apa oxigenată transformând sulfura în sulfat de plumb, le albesce.

$$\underset{\substack{\text{Sulfura de plumb}\\\text{(negru)}}}{PbS} + \underset{\text{Apa oxigenată}}{4H_2O_2} = \underset{\substack{\text{Sulfat de plumb}\\\text{(alb)}}}{SO_4Pb} + \underset{\text{Apă}}{4H_2O}$$

Ea este un antiseptic fórte puternic ; $^{ogr.},05$ la litru de lapte, opresce descompunerea acestuia. Ea se întrebuințéză în medicină.

Radicalĭ compușĭ. Elementele se numesc și *radicalĭ simplĭ*, ast-fel se dice de-obiceiŭ că clorul, potasiul, etc. sunt *radicalĭ monovalenți;* sulful, ferul, *radicalĭ bivalenți; azotul trivalent*, etc.

Avem afară de aceștia *radicalĭ compușĭ*, carĭ pot fi de asemenea *mono-bi-trĭ, etc. valenți.*

Ast-fel putem considera apa formată dintr'un atom de H, combinat cu grupul O-H, numit *oxidril*, care e *monovalent* din cauză că are o singură valență liberă:

$$(H—O—)^{I}$$

Acești radicalĭ compușĭ nu pot exista în stare liberă, de cât când se combină cu eĭ înșiși saŭ cu alțiĭ de aceiași valență, ast-fel apa oxigenată póte fi considerată ca un *dioxidril.*

$$H_2O_2 = (H—O)—(O—H)$$

Grupul oxidril se găsesce fórte des în combinațiunĭ, numite hidrați, carĭ pot fi baze saŭ acidĭ.

$K^{I}—(OH)$ = hidratul de potasiŭ = K O H bază.

$Ca^{II}\begin{matrix}—(OH)\\—(OH)\end{matrix}$ = hidratul de calciŭ = CaO_2H_2 bază

$Cl^{I}—(OH)$ = hidratul de clor = Cl O H acid (hipocloros).

$S^{II}\begin{matrix}—(OH)\\—(OH)\end{matrix}$ = hidratul de sulf = SO_2H_2 acid (hidrosulfuros).

Afară de oxidrilĭ avem și alțĭ radicalĭ compușĭ:

$(Az\,H_4)^{I}$ = amoniŭ, d. e. în $(Az\,H_4)\,Cl$ = clorura de amoniŭ,

$(S^{VI}O_2)^{II}$ = sulfuril d. e. în $(SO_2)\,Cl_2$ = clorura de sulfuril ;

și în $(SO_2)\,(OH)_2$ = acidul sulfuric.

Prin urmare radicalĭi sunt molecule, în carĭ valențele unuia din atomĭ nu sunt complect saturate, și din cauza acésta nicĭ nu pot exista în stare liberă.

Hidrogenul sulfurat = Sulfura de hidrogen = (Acid sulfhidric).

$$H_2S = H - S - H = 34.$$

Istoricul. El a fost descoperit de *Rouelle* la 1773, care l'a numit *aer putures*. Compoziția sa a fost dovedită de *Scheele* la 1777, care l'a numit hidrogen sulfurat.

Starea naturală. El se găsesce între gazele eșite din vulcanĭ, în unele ape minerale, între productele de putredire ale materiilor vegetale și animale, precum în: ouĕ stricate, cimitire, bălțĭ și latrine.

Prepararea. El se prepară descompunênd unele sulfure metalice prin acidul clorhidric saŭ sulfuric.

$$\underset{\text{Sulfura de fer}}{FeS} + \underset{\text{Acid clorhidric}}{2HCl} = \underset{\text{Clorura ferósă}}{FeCl_2} + \underset{\text{Hidrogen sulfurat}}{H_2S}$$

$$\underset{\text{Sulfura de stibiŭ}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Acid clorhidric}}{6HCl} = \underset{\text{Clorura de stibiŭ}}{2SbCl_3} + \underset{\text{Hidrogen sulfurat}}{3H_2S}$$

$$\underset{\text{Sulfura de bariŭ}}{BaS} + \underset{\text{Acid sulfuric}}{SO_4H_2} = \underset{\text{Sulfat de bariŭ}}{SO_4Ba} + \underset{\text{Hidrogen sulfurat}}{H_2S}$$

Tóte aceste reacțiunĭ se pot face într'un aparat, ca acela pentru prepararea hidrogenuluĭ saŭ maĭ bine într'un aparat *Kipp* (veḑĭ fig. 5).

Proprietățĭ fizice. El e un gaz incolor, cu miros displăcut de ouĕ stricate. Densitatea luĭ este 1,1912. 1 litru de hidrogen sulfurat cântăresce 1 gr. 540. Apa disolvă la 0° de 3—4 orĭ volumul sĕŭ de H_2S. Acéstă soluțiune se întrebuințéză de obiceiŭ ca reactiv și se prepară în aparatul descris la pag. 36. La 0° se licheface sub presiunea de 16 atmosfere saŭ la—74° sub presiunea ordinară; la—85° se solidifică.

Licheface rea se face în tubul descris la pag. 36 în care se introduce bisulfura de hidrogen (lichid), care se descompune în sulf și hidrogen sulfurat:

$$\underset{\text{Bisulfura de hidrogen}}{S_2H_2} = \underset{\text{Sulf}}{S} + \underset{\text{Hidrogen sulfurat}}{H_2S}$$

Hidrogenul sulfurat lichid are densitatea 1,9

Proprietățĭ chimice. El este un acid slab, se póte forma prin combinarea directă a sulfuluĭ cu hidrogenul la 440°, iar la roșu-alb se discompune în H și S. In timpul formăreĭ sale din S și H se desvoltă 4.500 caloriĭ, așa dar:

$$H_2 + S = H_2S \text{ (gaz)} + 4500 \text{ cal. iar}$$
$$H_2 + S = H_2S \text{ (disolvat)} + 8800 \text{ cal.}$$

Clorul discompune hidrogenul sulfurat și produce acid clorhidric:

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S.$$

Iodul 'l discompune numaĭ în soluție.

Hidrogenul sulfurat arde în oxigen în presența unuĭ corp aprins.

$$2H_2\ S + 3O_2 = 2H_2\ O + 2SO_2$$

Oxigenul umed 'l discompune saŭ 'l transformă în S, saŭ în acid sulfuric:

$$2H_2\ S + O_2 = 2H_2\ O + S_2$$

Așa se depune sulful în apele sulfuróse.

$$\text{saŭ } H_2\ S + 2O_2 = SO_4\ H_2$$

Dumas a observat că din causa acésta rufele de la stațiunile balneare sulfuróse sunt iute distruse prin formarea acidului sulfuric.

Dintre metale aurul și platina n'aŭ nicĭ o influență asupra luĭ; mercuriul și argintul 'l descompun numaĭ la 550°, iar cuprul, plumbul, staniul și potasiul 'l descompun la temperatura ordinară.

$$H_2\ S + Pb = Pb\ S + H_2$$

Potasiul 'l atacă întocmaĭ ca pe apă, înlocuind numaĭ pe unul dintre atomiĭ de H.

$2H_2\ O$	+	K_2	=	$2K\ O\ H$	+	$2H_2$
Apa		Potasiŭ		Hidrat de potasiŭ		Hidrogen
$2H_2\ S$	+	K_2	=	$2K\ S\ H$	+	$2H_2$
Hidrogen sulfurat		Potasiŭ		Sulhidrat de potasiŭ		Hidrogen

Intrebuințarea. El se întrebuințéză fórte mult în chimia analitică, căcĭ formézĕ aprópe cu toate metalele sulfure insolubile și colorate, ceea-ce facilitézĕ separația și recunoascerea lor.

Apele minerale, carĭ conțin hidrogen sulfurat se întrebuințéză în medicină contra boalelor de piele, etc.; el este însă o otravă puternică: $^1/_{250}$ din atmosferă omóră un cal, $^1/_{800}$ un câine, $^1/_{1500}$ o pasĕre.

Bisulfura de hidrogen.

$$H_2\ S_2 = H - S - S - H = 66.$$

Ea a fost descoperită de *Scheele*.

Pentru a o prepara tratăm bisulfura de calciŭ cu acid chlorhidric.

$Ca\ S_2$	+	$2H\ Cl$	=	$Ca\ Cl_2$	+	$H_2\ S_2$
Bisulfura de calciŭ		Acid clorhidric		Clorura de calciŭ		Bisulfura de hidrogen

Ea e un lichid de colóre galbenă; aprinsă fiind arde în contact cu aerul, producênd bioxid de sulf și apă:

$$2H_2\ S_2 + 5O_2 = 4S\ O_2 + 2H_2O$$

Combinațiile sulfuluĭ cu hidrogenul sunt maĭ numeróse de cât ale oxigenuluĭ, căcĭ se cunosc până acum următórele:

$$H_2\ S\ ,\ H_2\ S_2\ ,\ H_2\ S_3\ ,\ H_2\ S_4\ ,\ H_2\ S_5.$$

Combinațiile Cl, Br și I cu O și cu O și H.

Am vĕḍut că 1 atom de Cl póte să înlocuiască 1 atom de H într'o moleculă de apă pentru a da monohidratul de clor, numit *acid hipocloros*. Acésta revine a admite că 1 atom de clor e combinat cu 1 oxidril. Clorul putênd fi mono-tri-penta și heptavalent se póte combina cu 1, 3, 5 saŭ 7 oxidrilĭ pentru a ne da hidrațĭ, carĭ toțĭ aŭ caracter acid.

$Cl^{I} - OH$ = monohidratul de clor = acidul hipocloros.
$Cl^{III} - (OH)_3$ = trihidratul de clor = acidul cloros *tip*.
$Cl^{V} - (OH)_5$ = pentahidratul de clor = acidul cloric *tip*.
$Cl^{VII} - (OH)_7$ = heptahidratul de clor = acidul percloric *tip*.

Tóte aceste corpurĭ pot să piardă o parte din oxigenul și hidrogenul lor sub forma de apă, pentru a se transforma în aciḍĭ cu maĭ puțin hidrogen saŭ chiar în oxiḍĭ, numițĭ *anhidride* (aciḍĭ anhidriĭ=fără apă).

$$\begin{matrix} Cl - O\boxed{H} \\ Cl - \boxed{OH} \end{matrix} = \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > O + H_2O$$

2 molecule acid hipocloros — Oxid de clor=anhidridă hipoclorósă = $Cl-O-Cl=Cl_2O$ — Apă

De asemenea

$$Cl^{III} \begin{matrix} -\boxed{OH} \\ -O\boxed{H} \\ -OH \end{matrix} = Cl^{III} \begin{matrix} =O \\ -OH \end{matrix} + H_2O$$

Acidul cloros *tip* — Acidul cloros ordinar=$Cl\,O_2\,H$ — Apă

Acest acid cloros póte să maĭ piardă apă pentru a da un oxid, ca și acidul hipocloros.

$$\begin{matrix} Cl \begin{matrix} =O \\ -O\boxed{H} \end{matrix} \\ Cl \begin{matrix} -\boxed{OH} \\ =O \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \begin{matrix} =O \\ >O \\ =O \end{matrix} + H_2O$$

Trioxid de clor=anhidrida clorósă=$Cl_2\,O_3$

In acest mod putem avea următoarele corpurĭ:

	Intâia deshidratare	A doua deshidratare	A treia deshidratare	Ultima deshidratare.
$Cl-OH$	$Cl_2\,O$	—	—	—
Acid hipocloros	Anhidrida hipoclorósă			
$Cl-(OH)_3$	$Cl\,O\,(OH)$	$Cl_2\,O_3$	—	—
	Acidul cloros	Anhidrida clorósă		
$Cl-(OH)_5$	$Cl\,O\,(OH)_3$	$Cl\,O\,(OH)$	$Cl_2\,O_5$	—
		Acidul cloric		
$Cl-(OH)_7$	$Cl\,O\,(OH)_5$	$Cl\,O_2\,(OH)_3$	$Cl\,O_3\,(OH)$	$Cl_2\,O_7$
			Acidul percloric	

Dintre acești hidrați și oxiḍi posibilĭ se cunosc în mod positiv numaĭ ceĭ numiți.

In acest mod putem să ne dăm séma și despre compușiĭ posibilĭ aĭ bromuluĭ și Iodului.

La brom se cunosc următoriĭ aciḍi:

$Br\,OH$	$Br\,O_2\,(OH)$	$Br\,O_3\,(OH)$
Acidul hipobromos	Acidul bromic	Acidul perbromic.

Oxiḍiĭ nu se cunosc.

La iod nu avem nicĭ un oxid ci numaĭ următoriĭ aciḍi:

$I\,OH$	$I\,O\,(OH)$	$I\,O_2\,(OH)$	$I\,O_3\,(OH)$
Acidul hipoiodos	Acid iodos	Acid iodic	Acid periodic

Stabilitatea acestor compuși este în raport invers cu greutatea atomică a elementelor halogène, pe carĭ le conțin. Prin urmare compușiĭ oxigenați aĭ iodului sunt ceĭ maĭ stabilĭ, apoĭ vin aĭ bromuluĭ și în fine aĭ cloruluĭ.

Proprietăți fizice și chimice. Anhidrida hipoclorósă este un lichid de colóre roșie ca sângele arterial, cu miros iritant. Ea fierbe la $+ 19^0$.

Anhidrida clorósă este un gaz galben verḍuĭ, se licheface într'un amestec de ghiață și sare dând un lichid galben-auriŭ.

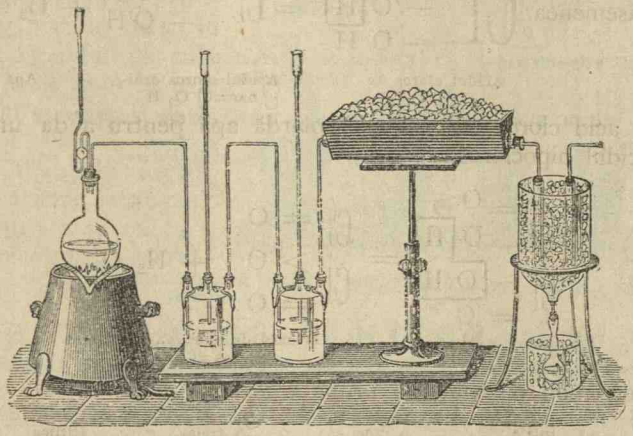


Fig. 69. Preparația aciduluĭ hipocloros.

Acidul hipocloros este un lichid gălbuĭ cu miros pĕtrunḍĕtor, neplăcut, cu gust arḍĕtor, dar nu acru. El se discompune cu ușurință la temperatura ordinară.

Putem să-l preparăm în modul următor:

$$2\,HgO + 2Cl_2 + H_2O = 2Cl\,OH + (Hg\,O + Hg\,Cl_2)$$

Oxiḍ de mercur — Clor — Apă — Acid hipocloros — Oxiclorura de mercur

Preparația se face în aparatul fig. 69. Clorul se produce în balonul

de sticlă, de unde trece în vasele spĕlătóre și ajunge în țévă cu Hg O rĕcită. Acidul hipocloros format se condenséză în ultimul vas rĕcitor și se adună în vasul de sub el.

El forméză sărurĭ numite *hipocloriți*, precum: *hipocloritul de sodiŭ* Cl O Na, *hipocloritul de potasiŭ* Cl O K și de *calciŭ* Cl O—Ca^{II}—O Cl. Aceste sărurĭ se întrebuințéză ca mijlóce de decolorare și desinfectare.

Acidul cloric forméză sărurĭ numite *clorați*, precum cloratul de potasiŭ: Cl O_2 O K, pe care l'am întrebuințat la prepararea oxigenuluĭ.

Combinațiile S, Se, Te cu O și cu O și H

Tóte aceste corpurĭ cu valența pereche pot să se combine cu 2, 4, 6, etc. oxidrilĭ, dând nascere la hidrațĭ acidĭ și prin deshidratarea acestora la oxidĭ.

S^{II} $(O\ H)_2$ = dihidratul de sulf = acidul hidrosulfuros
S^{IV} $(O\ H)_4$ = tetrahidratul de sulf = acidul sulfuros *tip*
S^{VI} $(O\ H)_6$ = hexahidratul de sulf = acidul sulfuric *tip*

Tóte aceste corpurĭ pot să piardă în parte saŭ în totalitate hidrogenul lor prin deshidratare, dând nascere la acidĭ maĭ puțin hidrogenațĭ saŭ la oxidĭ, în modul următor:

$$S^{II} \begin{matrix} - \boxed{O\ H} \\ - \boxed{O\ H} \end{matrix} = S^{II} = O + H_2\ O$$

Acid hidrosulfuros — Protoxid de sulf = anhidrida hidrosulfurósă — Apă

Vom putea avea în modul acesta următórele corpurĭ:

	Antâia deshidratare	A doua deshidratare	A treia deshidratare
$S\ (O\ H)_2$ Acidul hidrosulfuros	$S\ O$	—	—
$S\ (O\ H)_4$	$S\ O\ (O\ H)_2$ Acid sulfuros	$S\ O_2$ Bioxid de sulf = anhidrida sulfurósă	—
$S\ (O\ H)_6$ Acidul sulfuric *tip* = acid sulfuric dihidratat	$S\ O\ (O\ H)_4$ I-a Anhidrida a aciduluĭ *tip* = acid sulfuric monohidratat	$S\ O_2\ (O\ H)_2$ II-a Anhidrida a aciduluĭ *tip* = acid sulfuric ordinar	$S\ O_3$ Anhidrida sulfurică

Dintre acești hidrați și oxidĭ se cunosc numaĭ ceĭ numițĭ.
Compușiĭ Seleniuluĭ și Teluruluĭ se pot forma în același mod.
Se cunosc de la aceștia acidiĭ: selenios, selenic, teluros, teluric.

Acidul hidrosulfuros.

$$S \begin{matrix} - O\ H \\ - O\ H \end{matrix} = S\ (OH)_2 = 66.$$

El a fost preparat de *Schutzenberger* la 1869.

Reacțiunea prin care se prepară este următórea:

$$\underset{\text{Bioxid de sulf}}{SO_2} + \underset{\text{Apă}}{2H_2O} + \underset{\text{Zinc}}{Zn} = \underset{\text{Hidrat de zinc}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Acid hidrosulfuros.}}{SO_2H_2}$$

El se transformă cu mare ușurință în acid sulfuros, combinându-se cu oxigenul:

$$2SO_2H_2 + O_2 = \underset{\text{Acid sulfuros}}{2SO_3H_2}$$

Din causa acésta se întrebuințéză pentru determinarea cantitativă (dosarea) a oxigenului din aer, sânge, etc., și pentru a reduce oxiḍiĭ metalicĭ, transformându-ĭ în metale.

Acidul sulfuros.

$$O = S\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} = SO(OH)_2 = 82$$

El se prepară disolvând bioxidul de sulf în apă.

$$\underset{\text{Bioxid de sulf}}{SO_2} + \underset{\text{Apă}}{H_2O} = \underset{\text{Acid sulfuros.}}{SO_3H_2}$$

Aparatul în care se face acéstă reacțiune este alăturatul (fig. 70). In balon se forméză bioxidul de sulf, care se spală în A și este reținut în apa din B și C.

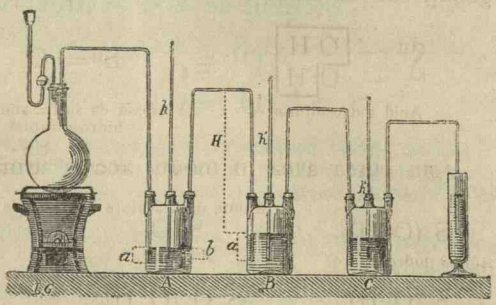


Fig. 70. Preparația disoluțiuneĭ de acid sulfuros.

Acidul sulfuros reduce cu ușurință aciḍiĭ: azotos, azotic, arsenic, manganic etc., pentru a se oxida și a se transforma în acid sulfuric:

$$\underset{\text{Acid sulfuros}}{SO_3H_2} + \underset{\text{Acid azotic}}{2AzO_3H} = \underset{\text{Acid sulfuric}}{SO_4H_2} + \underset{\text{Bioxid de azot}}{2Az_2O_2} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

Aceași transformare se face descompunênd apa în prezența cloruluĭ, bromuluĭ saŭ ioduluĭ.

$$SO_3H_2 + H_2O + Cl_2 = 2HCl + SO_4H_2$$

Hidrogenul 'l descompune transformându'l în H_2S

$$SO_3H_2 + 3H_2 = H_2S + 3H_2O$$

Unul saŭ amêndoĭ atomiĭ de hidrogen aĭ oxidrililor din acidul sulfuros pot să fie înlocuiți cu un metal, pentru a ne da sărurĭ, numite *sulfiți*. Dacă se înlocuesce un singur atom dintr'o moleculă, avem

sulfiți acizi, dacă se înlocuesc amêndoĭ atomiĭ de H, avem *sulfiți neutri* d. e.

$$O=S<^{OH}_{OH} + KOH = O=S<^{OK}_{OH} + H_2O$$

Sulfit acid de potasiŭ = sulfit monopotasic.

$$O=S<^{OH}_{OH} + 2KOH = O=S<^{OK}_{OK} + 2H_2O$$

Sulfit neutru de potasiŭ = sulfit bipotasic.

$$O=S<^{OH}_{OH} + Ca(OH)_2 = O=S<^{O}_{O}>Ca + 2H_2O$$

Sulfit neutru de calciŭ.

In acest mod se comportă toți acizii carĭ aŭ doĭ oxidriliĭ în molecula lor. Eĭ daŭ 2 feluri de sărurĭ: *monoacide*, în care numaĭ un atom de hidrogen e înlocuit printr'un metal și *neutre* în carĭ amêndoĭ atomiĭ de hidrogen sunt înlocuiți. Ast-fel de acizi se numesc *acizi bibazici*.

Bioxidul de Sulf = Anhidrida sulfurósă.

$$S^{IV}{=O \atop =O} = SO_2 = 64.$$

Istoricul. Acest compus s'a cunoscut de odată cu sulful. Principalele sale proprietăți aŭ fost studiate de *Stahl*; compositia sa a fost determinată de *Lavoisier* și în urmă de *Gay-Lussac*.

Starea naturală. El se găsesce în emanațiunile vulcanilor activi și în solfatarĭ.

Preparația. Bioxidul de sulf se prepară arzênd sulful saŭ piritele în aer saŭ în oxigen:

$$S_2 + 2O_2 = 2SO_2$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Pirita — Sesquioxid de fer

In laboratóre și în industrie se prepară descompunênd acidul sulfuric prin Cu, Hg, Ag, S și C.

$$2SO_4H_2 + Cu = SO_4Cu + SO_2 + 2H_2O$$

Reacțiunea trece prin fazele următóre:

$$SO_4H_2 + Cu = SO_4Cu + H_2$$

$$SO_4H_2 + H_2 = 2H_2O + SO_2$$

Prin urmare cuprul și mercuriul înlocuesc hidrogenul din acidul sulfuric întocmaĭ ca zincul și ferul. Hidrogenul pus în libertate des-

compune acidul sulfuric, îi iea oxigenul dă nascere la SO_2 și H_2O.

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!\gg S \ll \boxed{\begin{matrix} OH & H \\ OH & H \end{matrix}} = S \ll \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + 2H_2O$$

Carbonul și sulful descompun acidul sulfuric în modul următor:

$$2SO_4H_2 + C = 2SO_2 + \underset{\text{Bioxid de carbon.}}{CO_2} + 2H_2O$$

$$2SO_4H_2 + S = 3SO_2 + 2H_2O.$$

Proprietăți fizice. Bioxidul de sulf este gaz incolor, cu odóre sufocantă, provocând iritația mucóseĭ nasuluĭ. Densitatea luĭ este 2,234, 1 litru cântăresce 2 gr., 889. El se licheface cu ușurință într'un amestec de ghiață cu sare, dând un lichid incolor cu densitatea 1,45, fierbênd la — 8° și solidificându-se la — 75°.

Pentru a obține bioxid de sulf lichid, ne servim de aparatul fig. 71. In A se produce bioxid de sulf, care se spală de acid în B, se usucă în C și D și se condenséză în vasul E, pus într'un vas cu ghiață și sare.

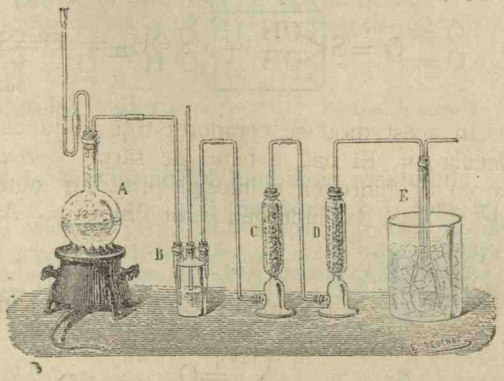


Fig. 71. Lichefacerea bioxiduluĭ de sulf.

Acum se produce în industrie prin calcinarea piritelor și se trimite licuid, în cilindri de fer saŭ în vagóne speciale de 10.000 kgr.

Bioxidul de sulf lichid, fiind evaporat repede în vid saŭ într'un curent de aer uscat, face să cadă temperatura la — 68°.

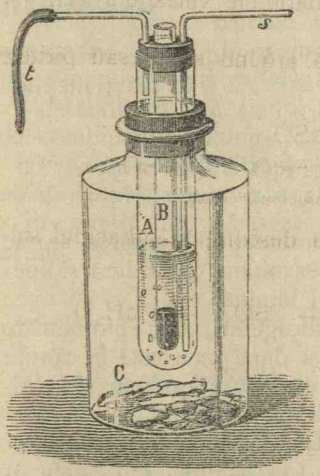


Fig. 72. Solidificarea mercuriuluĭ prin bioxid de sulf.

Cu ajutorul luĭ putem să solidificăm mercurul (la — 40°), pe care 'l introducem într'o epruvetă B (fig. 72), cufundată în altă epruvetă A, care conține SO_2 lichid. Acésta e fixată într'un vas C, a căruĭ atmosferă este uscată prin clorură de calciŭ ($Ca\ Cl_2$). Prin tubul S se introduce un curent iute de aer, care ese prin *t*, ducênd cu sine vaporiĭ de SO_2. Odată cu evaporarea bioxiduluĭ de sulf, mercuriul se solidifică.

1 volum de apă la 0° disolvă 68,8 volume de acest gaz. El formézā doĭ hidrați: hidratul normal, care este acidul sulfuros: $SO_2 + H_2O = SO_3H_2$ și hidratul: $SO_2 + 9H_2O$. cristalizabil, care se disociază la + 4°.

Proprietăți chimice. El nu este nicĭ combustibil nicĭ comburant. In reacțiunile luĭ are rolul de radical bivalent, ast-fel sub influența luminei directe se combină cu clorul prin faptul că sulful trece de la 4 la 6 valențe și ne dă *Clorura de sulfuril.* $(S^{VI}O_2)''$ se numesce sulfuril.

$$\underset{\text{2 vol}}{SO_2} + \underset{\text{2 vol.}}{Cl_2} = \underset{\text{2 vol.}}{SO_2Cl_2}$$

Acest compus tratat cu apă, se discompune dând acid sulfuric:

$$\begin{matrix} O=S^{VI}-Cl \\ O=S \quad -Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \quad \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} O=S^{VI}-OH \\ O=S \quad -OH \end{matrix} + 2\,HCl$$

Clorura de sulfuril — Apă — Hidratul de sulfuril = Acid sulfuric — Acid clorhidric

Hidratarea bioxiduluĭ de sulf se face și cu oxidrilul aciduluĭ azotic, pe care 'l discompune. (Fig. 73).

$$SO_2 + 2\,Az\,O_2OH = \begin{matrix} O=S-OH \\ O=S-OH \end{matrix} + 2\,Az\,O_2$$

Acid azotic — Hipoazotida

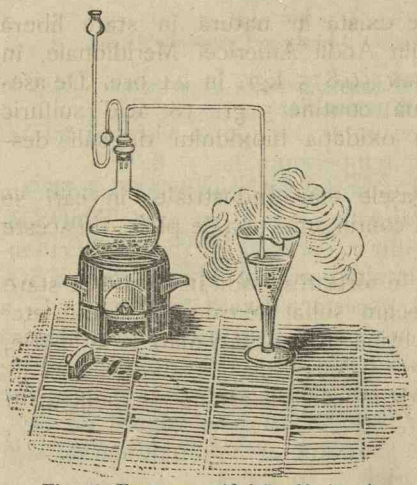


Fig. 73. Formarea aciduluĭ sulfuric prin acțiunea SO_2 asupra $Az\,O_3H$.

De asemenea sub influența scânteieĭ electrice saŭ a spongieĭ de platină la 250—300° se combină cu oxigenul:

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

Anhidrida sulfurică

Acéstă tendință de a se oxida se manifestă și în reacțiunea următóre:

$$SO_2 + Pb\,O_2 = SO_4\,Pb$$

Bioxid de plumb — Sulfat de plumb

Combinațiunile acestea se fac cu desvoltare de căldură și uneorĭ și lumină.

Hidrogenul reduce bioxidul de sulf și după cum este în cantite mică saŭ mare sulful este pus în libertate saŭ transformat în hidrogen sulfat:

$$SO_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O + S, \text{ saŭ}$$
$$SO_2 + 3\,H_2 = 2\,H_2O + H_2S$$

Chiar hidrogenul sulfurat reduce bioxidul de sulf.

$$SO_2 + 2\,H_4S = 2\,H_2O + S_3.$$

In acest mod se formézĕ depozitul de sulf pe cóstele vulcanilor.

Intrebuințarea. El se întrbuințézĕ ca mijloc decolorant, arḑênd sulful într'o cameră în care se atîrnă obiectele ce voim să decolorăm saŭ trecênd un curent de gaz peste corpurile suspendate în apa alcalină, s. e. la descolorarea celuloseĭ în fabricarea hârtieĭ. El este un puternic desinfectant. Pentru scopul acesta este lăsat 48 ore în camerele, pe carĭ voim să le desinfectăm (spitale, cazarme, etc), unde 'l preparăm arḑênd cam 20 gr. sulf pentru 1 m. cub de aer.

Se maĭ întrebuințézĕ la fabricarea aciduluĭ sulfuric și în mașinele luĭ *Pictet* pentru facerea gheței.

Acidul sulfuric.

$$SO_4\,H_2 = 118.$$

Istoricul. El a fost indicat de chimistul persan *Al-Rhazes*, mort la anul 900 și pare a fi fost bine cunoscut în secolul al XIII. *Albert cel mare* (născut 1205), fost episcop la Colonia, 'l descrie sub numele de «*spirt de vitriol roman.*» In secolul al XV, *B. Valentin* descrie preparația luĭ numindu-l *oleu de vitriol*. *Lavoisier* făcu cunoscută compositia luĭ, numindu-l *acid vitriolic*.

Starea naturală. Acidul sulfuric există în natură în stare liberă în rîul *Vinagre*, care se cobóră din Anḑiĭ Americeĭ Meridionale, în cantitate de 1 gr. 3475 la litru saŭ 56,875 kgr. în 24 ore. De asemenea rîul *Ruiz* în (Grenada Nouă) conține 5 gr. 18 acid sulfuric la litru. Acest acid e produs prin oxidația bioxiduluĭ de sulf desvoltat de vulcanĭ.

Acelașĭ fapt se petrece și în orașele marĭ industriale, în carĭ se ard mulțĭ cărbunĭ de pămînt, carĭ conțin sulf; apa de plóie din aceste orașe conține acid sulfuric.

Afară de acestea acidul sulfuric e fórte răspândit în natură în stare de combinațiunĭ numite *sulfațĭ* precum: sulfat de calciŭ, de bariŭ, etc.

Prepararația. Acidul sulfuric se obține în cantitățĭ marĭ în industrie, el nu se prepară în laboratóre.

Preparația luĭ se basézĕ pe oxidațiunea bioxiduluĭ de sulf, prin acidul azotic.

$$SO_2 + 2\,Az\,O_2\,OH = SO_4\,H_2 + 2\,Az\,O_2$$

Acidul azotic însă, fiind maĭ scump de cât acidul sulfuric, nu ar putea să fie întrebuințat la prepararea acestuia, dacă nu ar fi regenerat prin transformarea hipoazotideĭ ($Az\,O_2$) în acid azotic sub influența oxigenuluĭ din aer și a vaporilor de apă. Acéstă regenerare se póte face în modul următor:

$$4\,Az\,O_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Az\,O_3\,H$$

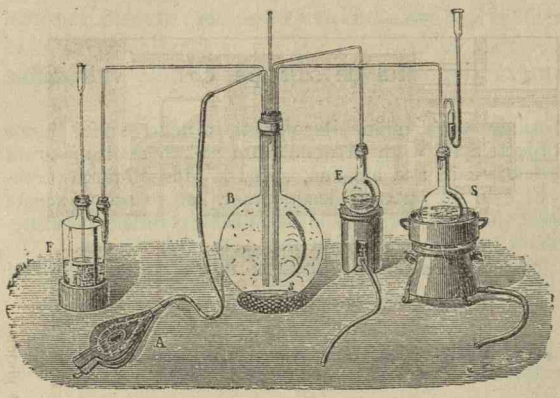


Fig. 74. Preparațiunea acidului sulfuric din SO_2+Az O_2+Apă+ Aer.

Reacțiunile, prin cari se obține acidul sulfuric, sĕ pot arĕta în aparatul alăturat (fig. 74).

Bioxidul de sulf se prepară în balonul S, de unde trece în B, unde se întâlnesce cu Az O_2 produs în F, cu vaporii apeĭ, ce fierbe în E și cu aerul injectat prin suflătorul A. In B se va produce acidul sulfuric.

Dacă nu se introduc vaporiĭ de apă vedem că se depun cristale pe pereții vasuluĭ B, cari par a avea o însemnătate mare în prepararea industrială a acidului sulfuric și a căror composiție este următoarea:

$$SO_2 \begin{cases} O\,A_z^{III}\,O \\ O\,A_z^{III}\,O \end{cases}$$

Sulfatul de nitrosil

Acesta sub influența vaporilor de apă se descompune în modul următor:

$$SO_2 \begin{cases} O\,Az\,O \\ O\,Az\,O \end{cases} + H_2O = SO_2 \begin{cases} O\,Az\,O \\ OH \end{cases} + Az\,O.OH$$

Sulfat acid de nitrosil (cristalele camerilor de plumb). — Acid azotos

Acest corp se descompune la rîndul sĕŭ:

$$SO_2 \begin{cases} O\,A_z\,O \\ OH \end{cases} + H_2O = SO_4H_2 + Az\,O.OH$$

După cercetările luĭ *Lunge* și *Neeff* se pare că acidul azotos are un rol tot atât de însemnat la fabricarea acidului sulfuric, ca și acidul azotic.

Prepararea industrială a acidului sulfuric se face în modul următor: Intr'o serie de cuptóre A A, se arde sulful saŭ piritele. Prin căldura desvoltată în acéstă oxidație se transformă în vapori apa din cazanele de d'asupra cuptoruluĭ. Bioxidul de sulf format se ridică prin țevile B și camera cu polițe C, căptușită cu plumb ca și celelalte camere, ce urméză. In acéstă cameră bioxidul de sulf se ridică

în sus d'impreună cu vaporii de apă din T, și întâlnesce în mersul luĭ acidul sulfuric format deja, încărcat încă cu hipoazotidă, care se scurge pe polițe de sus în jos pentru a perde acești vapori. Bioxidul de sulf, vaporii de apă, acidul azotos și azotic, ce s'aŭ format, trec în camera C în care începe formarea acidului sulfuric și deshidratarea acizilor azotuluĭ. Productele gazóse ale reacțiuneĭ trec maĭ departe în camera D, unde $S O_2$ găsesce o mare cantitate de acid azotic, care curge din vasul I pe stropitórele E. E. In acéstă cameră se face fórte mult acid sulfuric.

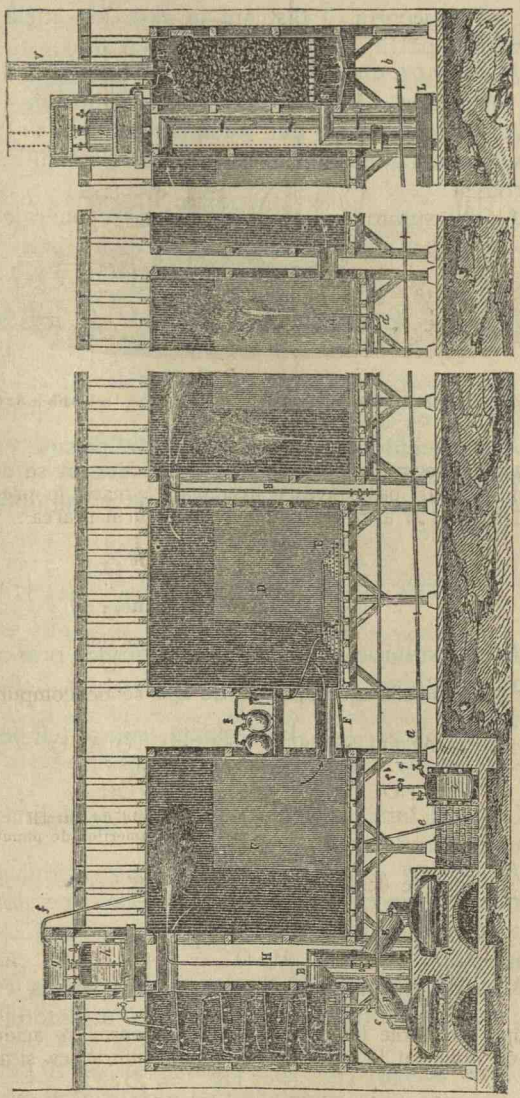


Fig. 75. Prepararea acidului sulfuric în camerile de plumb.

Reacțiunea se continuă și în camera H, unde acizii azotuluĭ se regeneréză prin vaporii de apă și aerul, ce se introduce în acéstă cameră. Pentru ca să nu se piardă oxizii azotuluĭ ($Az_2 O$, $Az O_2$ etc.) tóte aceste gaze sunt duse într'un turn, căptușit cu plumb numit turnul luĭ *Gay-Lussac*, care e umplut cu coks, peste care curge de sus în jos acid sulfuric din reservoriul O.

Acest acid sulfuric disolvă toți oxizii azotuluĭ iar aerul desoxigenat se perde pe coș. Acest acid sulfuric încărcat cu oxizii azotuluĭ este dus în vasul *i*, care se încălzesce peste 100°, după ce s'aŭ închis robinetele superióre *r*. Vaporii de apă ce se formézā împing acest

acid sulfuric diluat prin țéva *e f* în reservoriul *g*, de und am vĕdut că se scurge în camera C pe polițe.

Acidul sulfuric eșit din camerile de plumb este prea diluat. Pentru a-l concentra, 'l distilăm în vase de sticlă saŭ de platină, culegêndu-se părțile carĭ aŭ densitatea 1,84.

Proprietăți fizice. El e un lichid uleios, fără colóre și fără miros, cu densitatea 1,837 la 15°. El se solidifică la +10,5 și fierbe la 338°.

Acidul concentrat din comerț conține 95—96% SO_4H_2; densitatea acestuia este 1,84 la 12°. El se solidifică la —34° și începe să fiarbă la 325°.

Acidul sulfuric se combină cu mare energie cu apa:

$$SO_4H_2 + H_2O = O = S^{VI} \begin{matrix} <OH \\ <OH \\ OH \\ <OH \end{matrix} = SO_5H_4 + 6{,}272 \text{ calorii.}$$

Acidul sulfuric = II-a anhidridă a acidului sulfuric tip. (1)

Monohidratul acidului sulfuric = I-a anhidridă a acidului sulfuric tip. (2).

Acest lichid se solidifică la —8° în prisme rombice oblice cu densitatea 1,788 și fierbe la 284°.

Acidul monohidratat se combină la rîndul sĕŭ cu apă dând acidul sulfuric *tip*.

$$SO_5H_4 + H_2O = S^{VI}(OH)_6 + 3{,}092 \text{ calorii.}$$

Acidul sulfuric tip.

Acidul sulfuric produce topirea gheței prin combinarea sa cu apă, dând următórele fenomene deosebite:

4 kgr. acid + 1 kgr. ghiață, ridică temperatura la + 100°
1 » » + 4 » » cobóră » » — 20°

In cazul întâiŭ avem o reacțiune exotermă, în cazul al 2-lea o reacțiune endotermă.

Proprietăți chimice. Am vĕdut cum acidul sulfuric este descompus prin zinc, prin căldură saŭ prin óre-carĭ metaloidĭ saŭ metale, pentru a produce hidrogen (pag. 28), oxigen (pag. 48) saŭ bioxid de sulf (pag. 72).

Vaporiĭ de acid sulfuric, trecuți dimpreună cu hidrogenul printr'un tub încălțit la roșu, daŭ nascere la următórele reacțiunĭ:

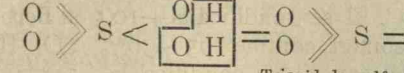
$$SO_4H_2 + H_2 = SO_2 + 2H_2O \text{ saŭ}$$
$$SO_4H_2 + 3H_2 = S + 4H_2O$$

(1) numit impropriŭ și *acid* monohidratat.
(2) » » » » dihidratat.

Dacă hidrogenul e în mare cantitate avem :

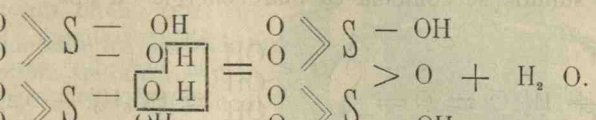
$$SO_4\,H_2 + 4H_2 = H_2\,S + 4H_2\,O$$

Acidul sulfuric póte să se deshidrateze, adică să piardă hidrogenul sĕŭ în parte sub formă de apă.



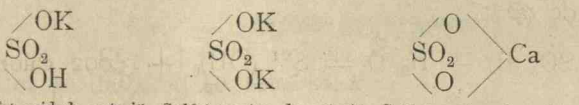
Trioxid de sulf-anhidrida sulfurică $= SO_3$.

Saŭ perdênd numaĭ o parte din hidrogenul sĕŭ :



Acidul disulfuric saŭ pirosulfuric.

El este un acid puternic, atacă țesăturile organice producênd arsăturĭ, carbonizéză lemnele, luându-le apa și formézĕ numeróse sărurĭ prin înlocuirea hidrogenuluĭ sĕŭ în parte saŭ în total. Sărurile luĭ se numesc *sulfațĭ* și sunt acide și neutre:



Sulfat acid de potasiŭ = Sulfat monopotasic — Sulfat neutru de potasiŭ = Sulfat bipotasic — Sulfat neutru de calciŭ = Sulfat calcic.

Întrebuințarea. Industria întrebuințézĕ acest acid în atâtea lucrărĭ, în cât s'a ḑis că civilizația uneĭ țĕrĭ stă în raport direct cu cantitatea de acid sulfuric, pe care o consumă. El se întrebuințézĕ pentru preparare unuĭ mare numĕr de producte chimice, în galvanoplastie, în medicină și pentru a produce ghiața în aparatele *Carré*.

Acidul disulfuric

(Acid sulfuric de Nordhausen)

$$S_2\,O_7\,H_2 = 178$$

El se prepară maĭ cu sémă la Nordhausen în Saxonia și în Boemia, calcinându-se sulfatul de fer, care se obține prin oxidarea piritelor din aceste localităț în contact cu apa și aerul.

Sulfatul de fer obținut în aceste condițiĭ este un amestec de sulfat feric și sulfat feric hidratat, care fiind calcinat în cilindri de pămînt A (fig. 76) produc acidul disulfuric, ce se condenséză în vasele B. Reacțiunea póte fi reprezentată în modul următor :

$$\underset{\text{Sulfat feric bihidratat}}{(SO_4)_2\,Fe_2^{VI}\,(OH)_2} = \underbrace{SO_3 + SO_4H_2}_{\substack{S_2\,O_7\,H_2 \\ \text{Acid disulfuric}}} + \underset{\substack{\text{Sesquioxid de fer} \\ \textit{colcotar}}}{Fe_2O_3}$$

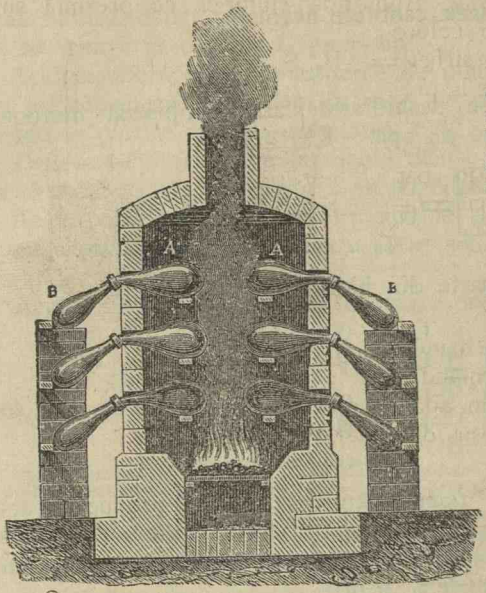
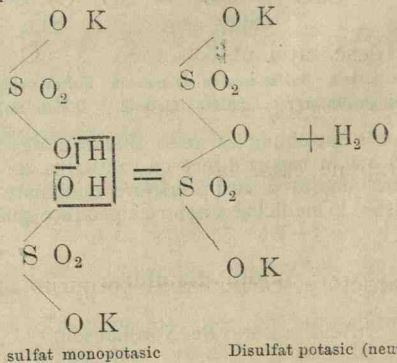


Fig. 78. Prepararea acidului disulfuric

Se mai póte prepara punênd direct anhidrida sulfurică în acid sulfuric, saŭ după procedeul luĭ Winkler în Germania, trecênd SO_2+O peste buretele de platin ($_2SO_2 + O_2 + H_2O = S_2O_7H_2$).

Proprietăți fizice și chimice. El e un corp cristalizat, se topesce la 35°, ferbe sub 100°, dând vaporĭ de anhidridă sulfurică. El fumegă la aer, din care cauză se numesce și *acid sulfuric fumans.*

Sărurile luĭ se numesc *disulfați* saŭ *pirosulfați* și se prepară prin calcinația sulfaților acidĭ.



2 molecule de sulfat monopotasic — Disulfat potasic (neutru)

La o temperatură mai înaltă disulfații se descompun în modul următor :

$$S_2\,O_7\,K_2 = S\,O_4\,K_2 + S\,O_3$$

Intrebuințarea. El se întrebuințéză în industria materiilor colorante în locul acidului sulfuric, din cauză că nu conține bioxid de azot.

Trioxid de sulf=Anhidrida sulfurică.

$$SO_3 = 80$$

Am vĕdut reacțiunile prin carĭ se prepară anhidrida sulfurică la pag, 52, 74, 80. De obiceiŭ ea se obține prin distilarea acidului disulfuric într'o retortă de sticlă. Vaporii de SO_3 se condenséză într'un tub întors, rĕcit (fig. 79).

Proprietăți fisice și chimice. Anhidrida sulfurică se prezintă sub forma de ace mătăsóse de colóre albă, carĭ se topesc la 16° și fierb la 46°. După cât-va timp de la preparare nu se maĭ topesc de cât la 100°, ceea-ce ne denotă o modificare a moleculelor eĭ, carĭ par a se transforma în altele maĭ complecse, precum :

$$S_2\ O_6 = S \equiv (O'')_6 \equiv S.$$

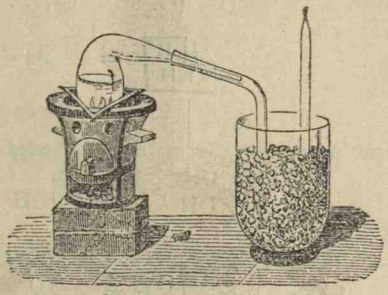


Fig. 77. Prepararea anhidrideĭ sulfurice.

Anhidrida sulfurică lucréză în mod energic asupra apeĭ transformându-se în $S\ O_4\ H_2$. Aruncată în apă produce un sunet asemenea cu sunetul produs de un fier roșu, desvoltând multă căldură :

$$SO_3 + H_2\ O = SO_4\ H_2 + 20\ 887 \text{ calorii.}$$
$$SO_3 + n\ H_2\ O = S\ O_4\ H_2 \text{ hydratat} + 28\ 871 \text{ calorii.}$$

Cu oxidiĭ metalicĭ ea formézá sulfațĭ :

$$CaO + SO_3 = SO_4\ Ca.$$

La roșu ea se descompune :

$$2SO_3 = 2\ SO_2 + O_2$$

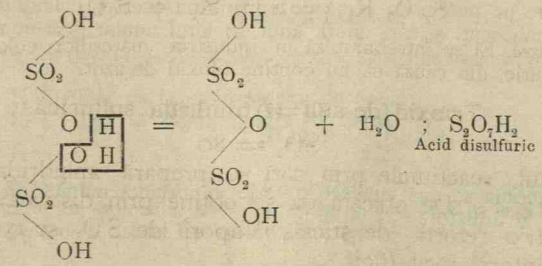
Sulful o descompune chiar la 0° :

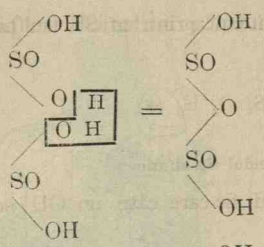
$$2SO_3 + S = 3SO_2$$

Ea este fórte arzétóre, carbonizând corpurile organizate.

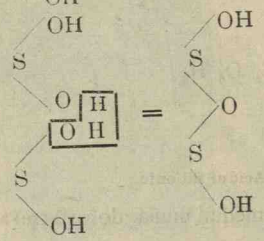
Am vĕdut că două molecule de acid sulfuric pot da acidul disulfuric. Acelașĭ lucru s'ar putea întêmpla și cu ceĭ-l'alțĭ acidĭ aĭ sulfuluĭ.

1.



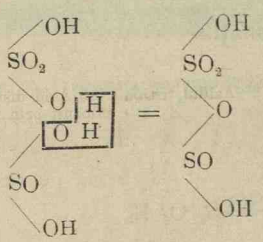
2. 

$+ H_2O$: $S_2O_5H_2$
Acid disulfuros
(necunoscut)

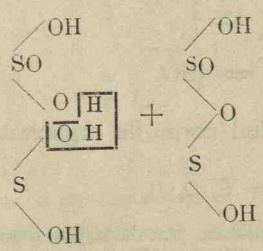
3. 

$+ H_2O$; $S_2O_3H_2$
Acid hiposulfuros

Hiposulfiţiĭ sunt sărurile aciduluĭ din urmă (hiposulfuros). Deshidratările pot să se facă şi între molecule deosebite :



$+ H_2O$; $S_2O_6H_2$
Acid hiposulfuric



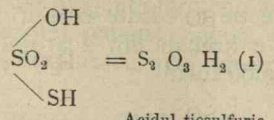
$+ H_2O$; $S_2O_4H_2$
(necunoscut)

Prin urmare ne putem da sémă de constituţia acestor diaciḑĭ bibazicĭ, dintre carĭ 3 sunt cunoscuţĭ şi carĭ diferă unul de altul numaĭ prin numĕrul atomilor de oxigen.

$S_2O_7H_2$ $S_2O_5H_2$ $S_2O_3H_2$
$S_2O_6H_2$ $S_2O_4H_2$

Afară de aceştia se maĭ cunósce o serie importantă numită *seria tionică* care se datoresce la următorele 3 fapte :

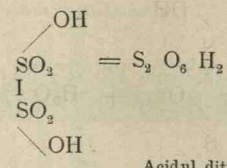
1. Un OH al acidului sulfuric este înlocuit printr'un SH (sulfhidril), d. e.



$= S_2\ O_3\ H_2$ (1)

Acidul tiosulfuric.

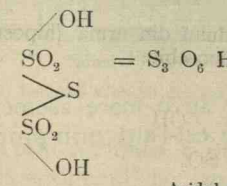
2. Două molecule de $SO_4\ H_2$ pierdând fie-care câte un OH se lipesc între ele prin valența rămasă liberă :



$= S_2\ O_6\ H_2$

Acidul ditionic.

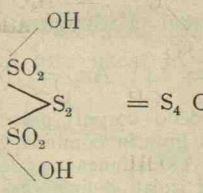
3. Molecule acide sunt legate prin intermediul unuia, doĭ saŭ treĭ atomĭ de sulf :



$= S_3\ O_6\ H_2$

Acidul tritionic. = Acid disulfuric, în care O e înlocuit prin S.

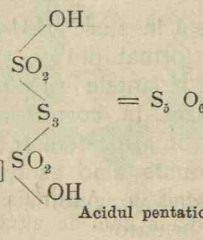
$[S_2{}^{II} = -S^{II} - S^{II} -]$



$= S_4\ O_6\ H_2$

Acidul tetrationic.

$[S_3{}^{II} = -S^{II} - S^{II} - S^{II} -]$



$= S_5\ O_6\ H_2$

Acidul pentationic.

Toțĭ acești acizĭ daŭ *săruri cu metalele;* aceste săruri se numesc *tionați*, așa d. e.:

$S_2\ O_3\ Na_2$ = tionatul neutru de sodiŭ.
$S_5\ O_6\ Ba$ = Pentationatul de bariŭ.

(1) Acidul *tiosulfuric* și *acidul hiposulfuros* (pag. 82) diferă numaĭ prin modul grupăreĭ atomilor în moleculă, având aceleași elemente și în acelaș număr. Corpurile, ce se găsesc în ast-fel de condițiĭ se numesc *isomere*.

Familia III.—Ea coprinde corpurile: Az, Ph, As, Sb și Bi. Azotul se deosebesce de cele-l'alte corpurĭ din acéstă familie prin faptul că molecula luĭ e formată din 2 atomĭ, pe când la cele-l'alte sunt câte 4 atomĭ în moleculă.

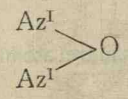
$Az^{III} \equiv Az^{III}$

O moleculă de Azot

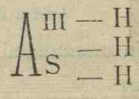
Ph^{III} — Ph^{III}
‖ ‖
Ph^{III} — Ph^{III}

O moleculă de fosfor

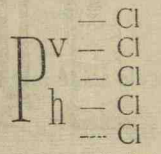
Tóte aceste corpurĭ aŭ valența nepereche; de obiceiŭ sunt *trivalente*, adese orĭ *pentavalente* și numaĭ prin escepție *monavalente*.



Protoxid de azot



Hidrogen arseniat



Pentaclorura de fosfor

Compușiĭ lor cu H și O aŭ o mare asemĕnare între dînșiĭ. Stibiul și bismutul diferă puțin de ceĭ-l'alțĭ prin proprietățile lor fizice, asemĕmându-se cu metalele.

Azotul (Nitrogenul).

$Az = N = 14$; $Az_2 = N_2 = 28$.

Istoricul. La 1669 *Mayow*, arzând corpurĭ grase într'o atmosferă limitată observă că o parte din acésta, nu intra în combinațiune. *Howksbee* la 1710 observă acelașĭ fapt și izolă azotul prin oxidațiunea metalelor combustibile într'o atmosferă limitată. In sfîrșit el a fost izolat definitiv la 1772 de *Rutherfort*. Numele ce-l pórtă i l'a dat *Lavoisier*, pentru a arăta că nu póte întreținea viața.

Starea naturală. El există în stare liberă în cantitate fórte mare în aerul atmosferic, care e format din $^4/_5$ volume azot și $^1/_5$ volume oxigen. Plantele și cu deosebire animalele aŭ mult azot în corpul lor. El se maĭ găsesce în pămînt, în atmosferă și în óre-carĭ ape sub forma de amoniac, acid azotos și azotic.

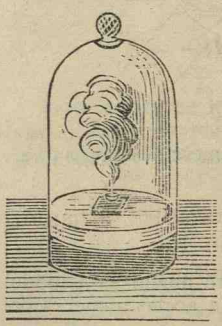


Fig. 78. Izolarea azotuluĭ prin fosfor.

Prepararea. Azotul se póte izola din aer în modul următor:

Se limitézĕ o porțiune óre-care de aer punându-se un clopot de sticlă pe apa dintr'un vas. Pe suprafața apeĭ se pune o bucată de plută; pe acésta se află o farfurióră de porțelan (capsulă) în care se aprinde o bucățică de fosfor. (fig. 78).

Fosforul se combină cu oxigenul formând anhidrida fosforică, care se disolvă în apă, iar azotul rămâne singur. Golul făcut prin combinarea oxigenului este umplut cu apă, care se ridică în clopot.

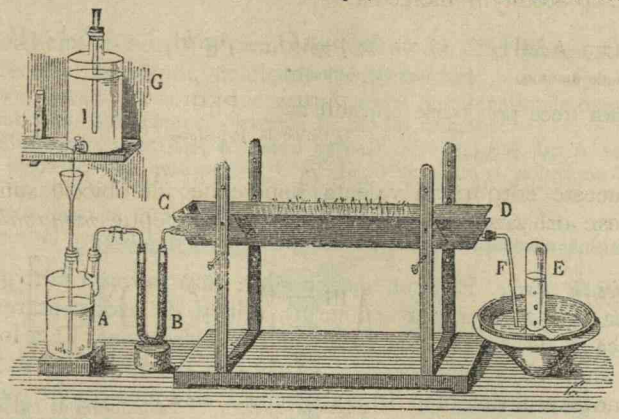


Fig. 79. Izolarea azotului din aer prin cupru.

Azotul se póte izola prin acțiunea cuprului asupra aerului la cald. Cuprul se combină cu oxigenul, iar azotul rămâne liber. Aparatul întrebuințat pentru scopul acesta este cel alăturat (fig. 79).

Aerul curat din vasul A este alungat în țéva C D prin curentul de apă ce curge din I. El este uscat în vasul B, care conține piatră

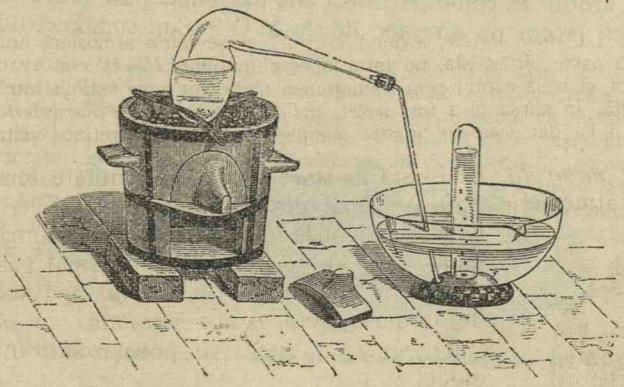


Fig. 80. Preparația azotului prin azotitul de potasiu.

ponce imbibată cu $S\ O_4\ H_2$. Țéva C D conține răzături de cupru încălțite, cari rețin oxigenul, iar azotul se culege în E.

Prepararea azotului se mai póte face și în modul următor.

Dacă trecem un curent de clor asupra amoniacului.

$$\underset{\text{Amoniac}}{8Az\ H_3} + \underset{\text{Clor}}{3Cl_2} = \underset{\text{Clorură de amoniŭ}}{6Az\ H_4\ Cl} + \underset{\text{Azot}}{Az_2}.$$

Cea mai bună preparație pentru laborator consistă în a încălzi o soluțiune concentrată de azotit de amoniŭ într'o retortă de sticlă (fig. 80). Azotul se culege sub apă.

$$AzO_2 - AzH_4 = O = Az^{III} - O - Az^{V}H_4 = Az_2 + 2H_2O$$

Azotit de amoniu. idem (formula rațională).

Reacțiunea trece prin fazele următóre:

a) $2\ Az\ H_3 + 3\ Cl_2 = 6\ H\ Cl + Az_2$
b) $6\ Az\ H_3 + 6\ H\ Cl = 6\ Az\ H_4\ Cl$

Trebue ca amoniacul să fie în exces față de clor, căci în casul contrar clorul se combină cu azotul și formézā clorura de azot $Az\ Cl_3$, corp fórte explosibil.

Proprietăți fisice. El e un gaz incolor, fără miros și fără gust, are densitatea 0,972 (în raport cu aerul). 1 litru de azot cântăresce 1 gr. 263, adică e de 14 ori mai greŭ de cât hidrogenul. El a fost lichefăcut la anul 1878 fiind răcit la—136° sub presiunea de 150 atmosfere, în momentul detenteĭ. In stare lichidă este incolor, are densitatea 0,885 (la—194°), fierbe la—194° sub presiune de o atmosferă, și se solidifică la—214°. 1 litru de apă disolvă la 0° 20 cc. azot.

Proprietăți chimice. Azotul se combină cu mare greutate cu corpurile simple saŭ compuse. La rece nu se combină cu nicĭ unul, numaĭ la temperaturĭ înalte formézā combinațiunĭ directe cu câte-va dintre ele; astfel *Deville*, *Wöhler* și *Roscoe* aŭ dovedit că Bo, Si, Mg, Al, Fe, etc., se combină direct cu Az. Sub influența scânteelor electrice azotul se combină direct cu oxigenul, producênd diferiți oxiḑi. Dacă facem un amestec de Az și O într'un eudiometru (fig. 81).

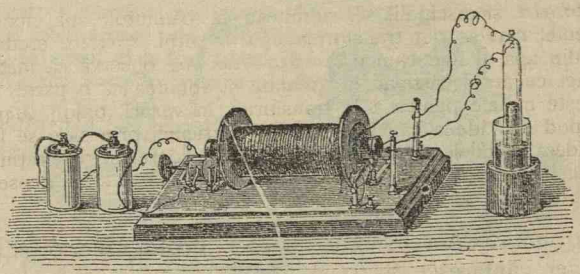


Fig. 81. Combinarea azotului cu oxigenul prin scînteĭ electrice.

și trecem mai multe scînteĭ electrice în el, colórea luĭ devine roșiatică (AzO_2) și volumul scade.

In aceleași condițiĭ în timp de 8—10 ore, cu o bobină Ruhmkorff puternică, azotul se combină cu apa, pentru a da azotitul de amoniŭ (Berthelot).

$$Az_2 + 4H_2O = 2AzO_2 . AzH_4$$

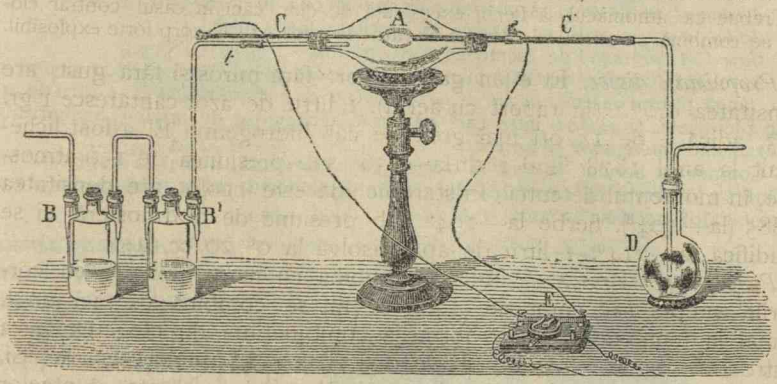
Azotul din atmosferă se combină cu O și cu vaporiĭ de apă, dând

azotitul saŭ azotatul de amoniŭ sub influența fulgerelor, în timpul furtunelor și aceste corpurĭ se disolvă în apa de plóie. Berthelot a combinat direct Az cu H sub influența descărcărilor lente (effluvii, scurgerĭ).

Tot Berthelot a reușit a combina azotul cu diferite substanțe organice precum: benzenul, celuloza, dextrina, etc.

Cavendish a dovedit că se produc vaporĭ nitroșĭ (combinațiunile oxigenate ale azotuluĭ) sub influențe scânteeĭ electrice în modul următor:

Se introduce un curent de aer umed prin B B'. (fig. 82). In A se produc descărcărĭ electrice prin conductorĭĭ C C'. In D se pune o soluțiune de sulfat feros, care se coloréză în brun sub influența vaporilor nitroșĭ, ce s'aŭ format în A.



(Fig. 82). Producerea vaporilor nitroșĭ prin descărcărĭ electrice.

Aerul

Istoricul. Aristotel și discipoliĭ sĕĭ admiteaŭ că pământul, apa, focul și aerul sunt 4 elemente, carĭ se pot transforma unul în altul. *Paracelse* credea că aerul este format din apă și foc. Numaĭ la 1630 *Jean Rey* observă că metalele încălzite în contact cu aerul câștigaŭ în greutate și admitea că o parte din aer se fixéză pe aceste metale pentru a le transforma în varurĭ (oxidĭ). *Mayow* la 1669 exprimă în mod clar ideea că în aer există particule, prin care se face nitrificarea, se oxidéză metalele și carĭ sunt necesare ardereĭ și respirațiuneĭ. In fine de la 1772 cu începerea lucrărilor luĭ *Rutherford*, *Priestley* și cu deosebire ale luĭ *Lavoisier*, se putu fixa adevĕrata compoziție a aeruluĭ.

Proprietățĭ fizice. Aerul e corp gazos, incolor, inodor și fără gust, 1 litru de aer cântăresce (la 0 și 760$^{mm.}$) 1 gr. 293, așa dar este de 773 orĭ maĭ ușor de cât apa și de 14,5 orĭ maĭ greŭ de cât hidrogenul.

Solubilitatea, indicele de refracțiune și proprietățile chimice ale aeruluĭ sunt în raport cu natura corpurilor, din carĭ e făcut. La — 200° atmosfera s'ar transforma în un strat lichid (compus din O și Az) gros de 11$^{m.}$, 5 pe tótă suprafața globuluĭ (Dewar, Londra).

Compoziția aeruluĭ. Aerul este un amestec de maĭ multe corpurĭ, între carĭ maĭ principale sunt oxigenul și azotul.

	în volume	în greutățĭ
Oxigenul	20,93%	23%
Azotul	79,07%	77%

Pe lângă acestea mai conține : ozon, bioxid de carbon, vapori de apă, etc. precum și diferite pulberi și mucegaiuri (organisme).

Ozonul se află în cantitate de 9—250 mgr. . . . în 100 m. cubi.

In apropierea orașelor (observatorul de la Montsouris, Paris) se găsesc numai 2 mgr. în 100 m. cubi $\left(\frac{1}{65,000}\right.$ în greutate.$\left.\right)$.

Bioxidul de carbon variază de la 26,63 (stațiunea capului Horn, sudul Americei până la 31,19 orașul Paris pentru 100 000 volume aer sau în genere 0,0008 în volum

Vapori de apă se găsesc în cantitate de 0,004 — 0,005 din volumul aerului.

Amoniacul se găsesce în cantitate de la ogr.,002 în 1 m. cub de aer.

Acidul azotos și azotic se găsesce în cantitate fórte mică.

Gaze hidrocarbonate, de asemenea fórte puține.

Aerul mai conține cantități mici de cristale de *clorură de sodiu* (cu deosebire pe lângă țĕrmul mărei), *sulfat de calciu*, *sulfat de sodiu*, (ogr.,01 la 1 litru de apă de plóie) etc. și *pulberi*, între cari părticele feruginóse de origine meteorică și organisme *(mucegaiuri și bacterii)*.

Compoziția aerului în azot și oxigen este constantă, numai la suprafața mărilor s'a observat că cantitatea de oxigen este fórte puțin scăḑută din cauza solubilității acestuia în apă.

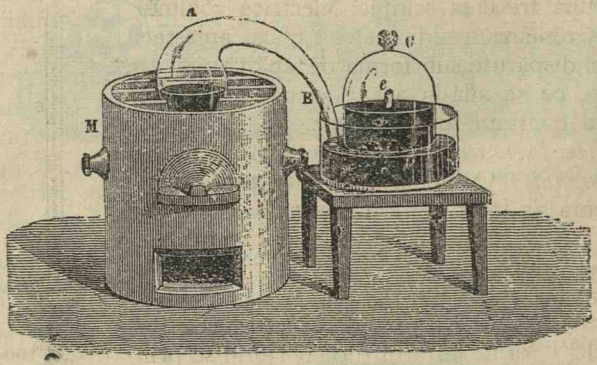


Fig. 83 Analiza aerului, Lavoisier.

Analiza aerului în volume. Prima analiză în volume a fost făcută de *Lavoisier* la 1777. El a închis un volum óre-care de aer în retorta de sticlă A și în clopotul C, ambele umplute până la nivelul indicat cu mercuriu. Incălḑind în timp de 12 ḑile mercuriul din balonul A a obținut o cantitate P de o substanță roșietică (oxid de mercur).

S'a produs în acelaș timp un gol în interiorul vasului, din care cauză s'a urcat mercuriul în C. Crescerea de volum a mercuriului arată volumul oxigenului dispărut. El a constatat că acest volum era egal cu acela al gazului care se desvolta când calcina în alt vas oxidul de mercur (P) ce obținuse și nu era de cât oxigen. Sub clopot rĕmăsese numai azotul. Rezultatul analizei sale era destul de apropiat de cele ce s'aŭ obținut în urmă.

Acésta se face mai ușor absorbind oxigenul prin fosfor, hidrogen saŭ un alt compus chimic.

Un volum dat de aer se introduce în tubul gradat c (fig. 84 d'asu-

pra apeĭ. Se introduce în el o vergea de Ph, care luând tot oxigenul, face să scadă volumul gazuluĭ; volumul dispărut indică oxigenul, iar cel rĕmas azotul. Acelaș lucru se póte face maĭ iute la cald (fig. 85).

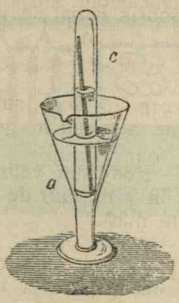


Fig. 84. Analiza aeruluĭ prin fosfor, la rece.

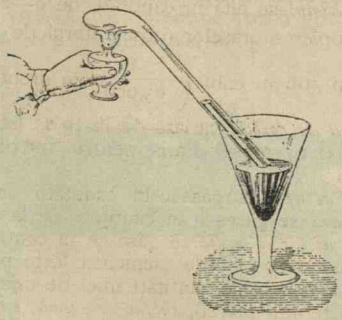


Fig. 85. Analiza aeruluĭ prin fosfor, la cald.

Determinarea în volume se póte face și prin endiometru (fig. 86). Se introduc în acesta 100 c. cubĭ aer și 100 c. cubĭ hidrogen (1). După trecerea scînteeĭ electrice volumul scade cu 63 c c. și rĕmâne în eudiometru 137 c.c. amestec. Cele 63 volume dispărute sub forma de apă conțin 21 ($^1/_3$) c. c. oxigen, ce se află în aer. Așa dar 100 — 21 =79 c.c.=azotul conținut în ceĭ 100 c. c.

Determinarea în greutate, a fost făcută la 1840 de *Dumas* și *Boussigault*. Oxigenul este luat prin cupru încălḑit. Experiența s'a făcut în modul următor (fig. 87):

Un balon de sticlă, bine închis prin robinetul R″, s'a cântărit esact, după ce s'a scos aerul din el; s'a cântărit de asemenea tubul metalic BB′ în care se afla rădătură de Cu. Când acesta era înroșit se deschidea puțin robinetul R″. Aerul intra în tub spĕlându-se prin tuburile C, D, E, G, H, I, K, (carĭ conțineaŭ potasă și anhidridă sulfurică), de bioxidul de carbon și vaporiĭ de apă, ce-ĭ conținea. In tubul BB′ acest aer lăsa oxigenul sĕŭ combinat cu Cu, iar azotul intra în balonul A.

Balonul și țéva cântărite înainte și după experiență aŭ dat prin diferință cifrele de maĭ sus.

Fig. 86. Analiza aeruluĭ prin eudiometru.

Dosarea bioxiduluĭ de carbon. Prin mijlocul aspiratoruluĭ V (fig. 88), de o capacitate de 50 litri, umplut cu apă, vom putea face, dând drumul apeĭ să curgă prin *r*, ca un volum egal de aer să pĕtrundă în aspirator trecênd prin tuburile F, E, D, C, B, A. Acest aer va lăsa va-

(1) Capacitatea vasuluĭ trebue să fie de 2 orĭ maĭ mare de cât volumul gazelor introduse, din cauză că gazele 'șĭ măresc mult volumul în momentul combinațiuneĭ.

porii sĕĭ de apă în tuburile F și E, încărcate cu piatră ponce și anhidridă sulfurică și tot bioxidul sĕŭ de carbon în tuburile D și C, încărcate cu potasă.

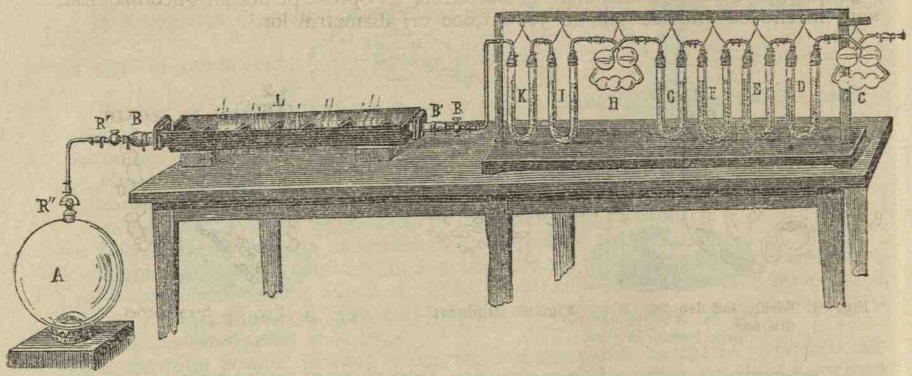


Fig. 87. Analiza aeruluĭ în greutate, Dumas și Boussingault.

Diferința între greutatea acestor tuburĭ la început și la sfîrșitul experienței ne dă cantitatea de CO_2 și H_2O, aflate în ceĭ 50 litri aer la temperatura (indicată de termometrul *t*) și presiunea ce era

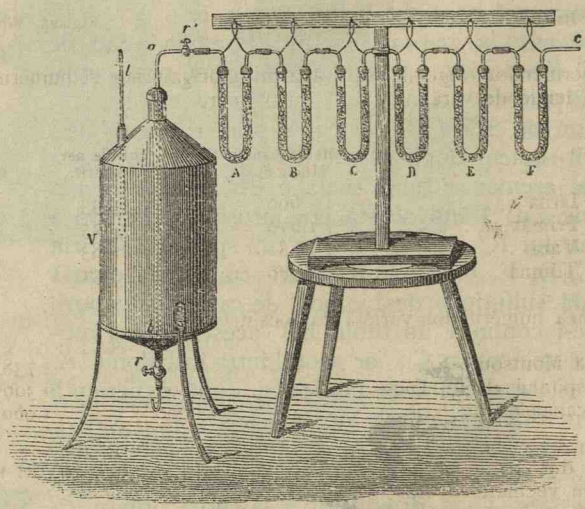


Fig. 88. Dosarea bioxiduluĭ de carbon și vaporilor de apă din aer.

când s'a lucrat. Tuburile A și B încărcate ca și E și F opresc numaĭ vaporiĭ de apă din rezervoriŭ a pĕtrunde în tuburile ce trebuesc cântărite.

Organismele din aer. *Pasteur* este cel d'întâiŭ, care s'a ocupat cu studiul organismelor din aer. *Miquel*, directorul observatoruluĭ de la *Montsouris* a construit

un mic aspirator de forma unuĭ corn cu gura în jos, care se póte pune la diferite înălțimĭ de la pămînt și prin care se póte absorbi în mod liniștit 1 m. cub de aer pe o picătură de apă cu glicerină. Tóte pulberile inorganice saŭ vegetale, scrobélă, etc., ce plutesc în aer, precum și sporiĭ de mucigaĭ (drojdiĭ) alge și criptogame monocelulare și bacteriile, se opresc pe acéstă glicerină. Ele sunt mărite cu microscopul de 500—1,000 orĭ diametrul lor.

Fig. 89. Torule saŭ drojdiĭ din aer.

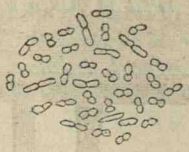


Fig. 90. Diplococcĭ.

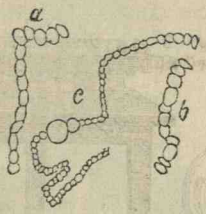


Fig. 91. Streptococcĭ.

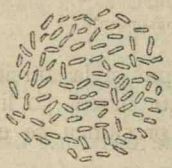


Fig. 92. Bacteriĭ.

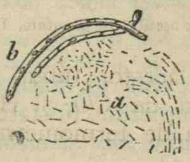


Fig. 93. Bacilĭ.

Fig. 94. Vibrionĭ.

Numĕrul germenilor vegetalĭ, carĭ aparțin mucigaiurilor și numĕrul bacteriilor cresce în lunile de vară.

	Media pentru 1 metru cub de aer	
	Mucigaiurĭ.	Bacteriĭ.
Iarna	660	433
Primăvara	1.670	825
Vara	2 280	1.083
Tómna	1.080	631

De asemenea numĕrul lor variéză cu localitatea.

Aerul de la Montsouris	2.700	738
» din spitalul «Hôtel Dieu», Paris. . . .	4.800	6.300
» » canalele din Paris	17.000	1.060

Decĭ aerul din spitale, aziluri, cazarme, etc., este de 60—70 orĭ maĭ impur de cât cel din vecinătatea orașelor.

Un gram de pulberĭ (praf) póte conține până la 10 milióne de aceste organisme în stradele curate, și până la 5 miliarde în cele murdare.

Aerul, prin oxigenul ce conține, întreține viața ființelor viĭ și face posibilă combustiunea. De la puritatea luĭ depinde buna stare a ființelor ce trăesc într'însul. In el se revarsă necontenit cantităț enorme de bioxid de carbon, produs prin respirația animalelor, a plantelor fără

clorofilă și prin combustiuni. Bioxidul de carbon este consumat necontenit de către plantele verdi (cu clorofilă) în timpul ḑilei, ast-fel că aerul rămâne tot-d'a-una cu aceeași cantitate mică de acest corp.

Fosforul.

Se cunosc trei stări alotropice ale acestui corp.
Fosforul ordinar, *fosforul roșu* și *fosforul negru*, (dis *metalic*).

1 *Fosforul ordinar.*

$$Ph = 31 \quad , \quad P_4 = 124.$$

Istoricul. El a fost descoperit la 1669 de *Brand*, cămătar și alchimist din Hamburg, care 'l obținu calcinând la o temperatură înaltă rezidiul obținut prin evaporarea urinelor; acest procedeŭ a fost ținut secret. *Kunckel*, chimist din Wittemberg și *Boyle* în Anglia reușiră a'l extrage din urină.. La 1769 *Gahn* 'l descoperi în cenușa oscior și *Scheele* indică procedeul pentru extracțiunea lui care se urmézá și astădi.

Starea naturală. El nu există în stare liberă, se găsesce însă ca fosfat de fer, calciŭ și magneziŭ. Fosfatul neutru de calciŭ există în mare cantitate în terenurile *lias* și *cretacic*, unde e datorit óselor de mamifere, păsĕri și reptile, carĭ existaŭ in acele epoce (1).

Apatita conține 80 % fosfat neutru de calciŭ. Fosforita 50—90 %.

Fosforul există în ósele animalelor sub forma de fosfat neutru de calciŭ, el există de asemenea în creer, în lapte, în icre și în plante, și cu deosebire în semințe.

Prepararia. El se extrage din cenușa óselor și din uniĭ fosfați minerali.

Pentru (2) scopul acesta se iaŭ ósele uscate, din care s'a scos *oseina* și grăsimea prin autoclave și se calcinéză.

Cenușa lor este pulverizată fin; ea conține 80—82 % fosfat neutru de calciŭ și 15—17 % carbonat de calciŭ și magneziŭ, restul e format din sulfat de calciŭ, clorură de calciŭ, etc. Acéstă cenușe se tratéză într'un vas de plumb cu acid sulfuric la rece, care discompune carbonații:

$$\underset{\substack{\text{Fosfat neutru de calciŭ}\\ \text{= fosfat tricalcic}}}{(PhO_4)_2Ca_3} + \underset{\substack{\text{Carbonat de}\\ \text{calciŭ}}}{CO_3Ca} + \underset{\text{Acid sulfuric}}{SO_4H_2} = (PhO_4)_2Ca_3 + \underset{\substack{\text{Sulfat de}\\ \text{calciŭ}}}{SO_4Ca} + \underset{\substack{\text{Bioxid de}\\ \text{carbon}}}{CO_2}$$

In urmă este atacat și de fosfatul de calciŭ.

$$(PhO_4)_2Ca_3 + 2SO_4H_2 = \underset{\text{Fosfat biacid de calciŭ}}{(PhO_4)_2CaH_4} + 2SO_4Ca$$

(1) De curând s'aŭ găsit cantități marĭ de fosfați de calciŭ în departamentul Somme (Franța) și în Florida (America).

(2) Este bine ca acéstă parte să fie învĕțată după ce maĭ întâiŭ s'aŭ învĕțat compușiĭ *oxigenați aĭ fosforului*.

După ce tot sulfatul de calciŭ s'a depus pe fundul vasuluĭ, se separă lichidul în care e disolvat fosfatul biacid de calciŭ, se evaporéză până când devine sirupos în nisce căldărĭ puse d'asupra cuptoruluĭ (fig. 95), se amestecă apoĭ cu cărbune pulverizat, se usucă și se introduce în nisce cilindriĭ de gresă, uniți printr'un conduct exterior *a*, unde se calcinéză. Fosforul distilă și se adună sub apă în butóele *b*.

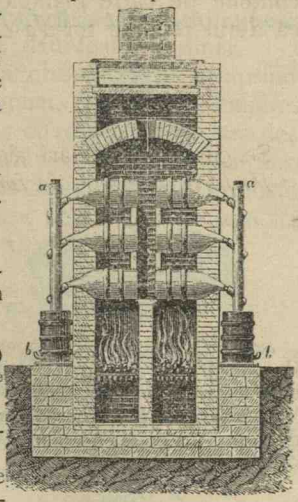


Fig. 95. Extragerea fosforuluĭ

Prin calcinare fosfatul acid se transformă în *metafosfat de calciu* $(Ph\,O_4)_2\,Ca\,H_4 = (PhO_3)_2\,Ca + 2H_2O$.

Fosfat acid de calciŭ — Metafosfat de calciŭ.

Acest metafosfat sub influența căldureĭ și a cărbuneluĭ se transformă în *difosfat (pirofosfat)* și în fosfor liber.

$$4(Ph\,O_3)_2\,Ca + 10C = 2Ph_2\,O_7\,Ca_2 + Ph_4 + 10CO$$

Difosfat de calciŭ — Fosfor — Oxid de carbon

Prin acest procedeŭ nu se scotea de cât jumătate din fosfor.

Wöhler a propus să se calcineze fosfatul acid de calciŭ, (decĭ metafosfatul ce rezultă din el), nu numaĭ cu cărbune dar și cu silice ($Si\,O_2$).

$$2(Ph\,O_3)_2\,Ca + 2Si\,O_2 + 10C = Ph_4 + 2Si\,O_3\,Ca + 10CO$$

Silicat de calciŭ

Putem reprezenta reacțiunea totală în modul următor:

1. $(Ph\,O_4)_2\,Ca_3 + CO_3\,Ca + 3SO_4H_2 = (Ph\,O_4)_2\,Ca\,H_4 + 2SO_4\,Ca + CO_2$
2. $2\,(PHO_4)_2\,CaH_4 + 2Si\,O_2 + 10C = Ph_4 + 2Si\,O_3\,Ca + 10CO + 4H_2O$

Proprietățĭ fizice. Fosforul ordinar e un corp solid, incolor saŭ slab colorat în galben deschis, translucid, atât de móle în cât póte fi sgâriat cu unghia.

Densitatea luĭ la 10° este 1,826—1,84. El cristaliséză în dodecaedriĭ romboidalĭ.

Sub 0° este sfărimicios; acest fapt se întâmplă și dacă conține sulf (1‰), când devine și dur. Mirosul sĕŭ séměnă cu al usturoiuluĭ. El se topesce la 44°,3, transformându-se într'un lichid, care nu se solidifică de cât sub 30° și ferbe la 29°. In apă nu se disolvă, se disolvă fórte puțin în alcool și maĭ mult în sulfura de carbon, benzen și materiĭ grase. El este un corp otrăvitor.

Proprietățĭ fizice. Fosforul e corp combustibil, se combină ușor cu Cl, Br, I, O, S, Se, etc. Ast-fel fosforul introdus în clor, arde la temperatura ordinară cu cea maĭ mare ușurință, transformându-se în triu saŭ pentaclorură: $Ph\,Cl_3$ saŭ $Ph\,Cl_5$ (fig. 96). Carbonul și azotul nu se combină direct cu fosforul.

In contact cu oxigenul la temperatura ordinară el se oxidéză cu încetul, transformându-se în anhidridă fosforósă, luminând la întunerec, iar în aerul umed produce ozon și azotit de amoniŭ. Cu încetul

el consumă tot oxigenul din aerul închis în tubul fig. 97, lăsând azotul liber. Lumina, ce se produce în acéstă oxidație se numesce *lumina fosforică* saŭ *fosforescență*.

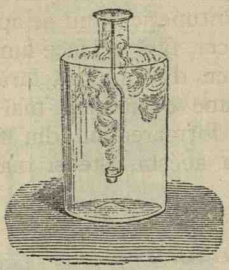


Fig. 96. Arderea fosforuluĭ în clor.

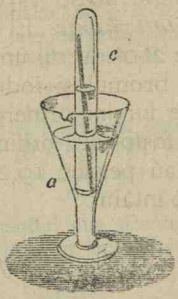


Fig. 97. Oxidarea fosforuluĭ în aerul umed.

La 60° fosforul se aprinde, arde cu o flacără vie, transformându-se în anhidridă fosforică.

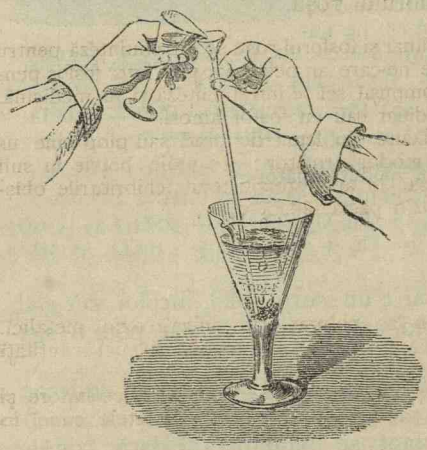


Fig. 98. Oxidarea fosforuluĭ prin clorat de potasiŭ și SO_4H_2.

Din cauza ușurinței cu care se oxidéză, se păstréză în apă fiartă.

El póte arde și sub apă dacă 'i înlesnim oxidațiunea, introducênd oxigen printr'o țévă. Acest lucru se póte face și în modul următor:

Se pune într'un pahar plin cu apă (fig. 98) o bucățică de fosfor, câte-va cristale de clorat de potasiŭ și se introduce peste ele acid sulfuric. Acesta atacă cloratul de potasiŭ și punênd oxigenul în libertate, aprinde fosforul chiar sub apă.

Metalele se combină cu el la cald dând *fosfure* cristalizate; chiar și platina este atacată în aceste condițiĭ.

---

2 Fosforul roșu (amorf).

El a fost preparat de Schrötter, care l'a obținut înfierbîntând la 250° fosforul ordinar; se mai produce dacă punem fosforul ordinar sub influența razelor solare (sub apă).

Acéstă transformare se face cu pierdere de căldură.

Ph ordinar = Ph roșu + 19,200 calorii.

El e un corp amorf, de colóre roșie, insolubil în sulfura de carbon și mai în toți disolvanții, nu e otrăvitor ca fosforul ordinar. Densitatea luĭ este 2,148. El se transformă în vapori la 260° sub presiunea ordinară, acești vapori condensându-se dau fosfor ordinar.

Proprietăți chimice. El nu e fosforescent la întuneric și nu se aprinde înainte de 260°. Aerul umed 'l oxidéză fórte încet, fără a 'l face luminos.

Clorul, bromul și iodul se combină ușor cu dînsul, însă fără desvoltare de lumină. Energia luĭ de combinațiune e cu mult mai mică de cât a fosforuluĭ ordinar, din cauză că la formarea luĭ din fosfor ordinar s'aŭ perdut 19,200 calorĭ; din cauza acésta este și mai stabil de cât întâiul.

3. Fosforul cenușiŭ (dis metalic).

Se prepară încălding fosforul ordinar în tuburĭ închise la 530°. El cristalizéză prin topire în ace microscopice de colóre négră (cenușie-violetă) cu densitatea 2,34. La presiunea ordinară este infuzibil și nu emite vapori de cât mai sus de 260°. Energia sa de combinație e cu mult mai slabă de cât a fosforuluĭ roșu.

Intrebuințările fosforuluĭ. Fosforul ordinar și fosforul roșu se întrebuințéză pentru fabricarea chibriturilor; se consumă pe fie-care an peste 200.000 kgr. fosfor pentru accst scop. Fosforul ordinar și compușiĭ sĕĭ se întrebuințéză și în medicină.

Chibriturile. Ele se fac cu fosfor ordinar saŭ cu fosfor amorf.

In amêndouĕ cazurile beţele sunt făcute din lemn de brad saŭ plop bine us cat. Cele cu fosfor ordinar se fac în modul următor: Se móie beţele în sulf topit la 125° (chibriturĭ de puciósă) saŭ în acid stearic topit (chibriturile obișnuite), după acésta sunt cufundate într'o pastă făcută din

Ph ordinar . . .	3	părți.
Gomă.	3	»
Bioxid de plumb.	2	»
Nisip fin	2	»

După ce se usucă, se acoper cu un lac colorat prin diferiți oxidĭ metalicĭ. Pentru ca ele să se aprindă cu mai mare ușurință, se adaogă și micĭ cantități de clorat de potasiŭ în pastă.

Chibriturile cu fosfor amorf (numite și chibriturĭ *svedeze*) nu sunt otrăvitóre și nu se aprind de cât fiind frecate pe pasta întinsă pe una din fețele cutieĭ în care se vînd.

Pasta de pe chibriturĭ conține :			Pasta de pe cutie conține :		
Clorat de potasiŭ.	100	părți.	Fosfor roșu . . .	100	părți.
Sulfură de stibiŭ .	40	»	Sulfură de stibiŭ.	80	»
Cleiŭ	20	»	Cleiŭ	50	»

ACADEMIA DE ARHITECTURA BIBLIOTECA

Arsenicul.

$$As = 74{,}9\ ;\ As_4 = 299{,}6.$$

Istoricul. Óre-carĭ compuși aĭ arseniculuĭ eraŭ cunoscuți de filosofiĭ grecĭ: *Aristotel*, *Dioscorid*, etc., carĭ 'i numeaŭ ἀρσενικόν. Abia în secolul al XV *Albert cel Mare* și *B. Valentin* 'l descriŭ ca element.

La 1733 chimistul *Brandt* 'l descrise în mod amĕnunțit, arătând că arsenicul alb ($As_2\ O_3$) este un *var* (oxid) al arseniculuĭ.

Starea naturală. Se găsesce câte-odată în stare de libertate precum la *Sainte-Marie-aux-Mines*, alăturea cu sulfurile de argint și staniŭ. Mai des se găsesce sub forma de sulfurĭ; precum: *Realgar* ($As_2 S_2$) saŭ *Orpiment* ($As_2 S_3$) precum și în o mulțime de combinațiunĭ mixte ca: *Sulfo arseniure de fer (Mispickel)*, *de cobalt*, *de nickel* etc. Mai există în unele ape minerale (precum la: Bourboule, Plombières, Lamalou, Rencegno, Levico, Dorna din Sucéva, etc.)

Prepararea. Arsenicul se prepară calcinând în nisce retorte de fer închise, pulberea de mispickel:

$$2\,(Fe_2\,As_2 + 2\,Fe\,S_2) = 8\,Fe\,S + As_4$$

Sulfoarseniura de fer = Mispickel = $2Fe_4\,As_2\,S_4$ — Sulfura ferósă — Arsenic.

Proprietățĭ fisice. Arsenicul se prezintă în 2 stărĭ alotropice:

1 Arsenicul *cristalizat* se obține prin sublimare. El cristaliséză în octaedriĭ rombicĭ de colóre albă cenușie, cu luciŭ metalic, cu densitatea 5,7; este sfărămicios și ușor de pulverizat. El se volatiliséză fără a se topi la 450°. Vaporiĭ luĭ sunt de colóre galbină ca lămâia și aŭ densitatea 10,6. Sub presiune de maĭ multe atmosfere să póte topi.

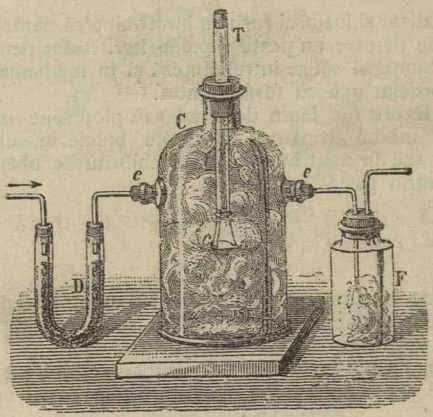


Fig. 99. Arderea arseniculuĭ în clor.

2. Arsenicul *amorf* se obține prin distilarea arseniculuĭ într'un curent de hidrogen saŭ prin descompunerea hidrogenuluĭ arseniat ($As H_3$) prin căldură. El e de colóre négră, are densitatea 4,71 și încălțit la 360° se transformă în arsenic cristalizat, desvoltând căldura.

Proprietățĭ chimice. Arsenicul, lăsat la aer, se acopere cu o pulbere négră [$As_2 O(?)$]. La roșu arde cu o flacără verdue palidă transformându-se în $As_2 O_3$ respândind miros de usturoĭ; în oxigenul rarefăcut se oxidéză maĭ repede, devenind fosforescent. Dacă aruncăm pulbere de arsenic în clor, ea arde cu o flacără albă, transformându-se în $As Cl_3$. Acelașĭ lucru se întêmplă cu Br, I, S, Se.

Arsenicul curat nu este otrăvitor. Pulberea fină de arsenic, oxidându-se cu încetul în contact cu aerul, devine otrăvitóre și se întrebuințéză pentru facerea hârtiilor cu care se omóră muscele.

Compușiĭ sĕĭ sunt otrăvitorĭ și se întrebuințéză în medicină.

Stibiul (Antimoniul).

$$Sb = 119{,}6$$

Istoricul. *Pliniŭ* numia *Stibium* sulfura de antimoniŭ ($Sb_2 S_3$, stibina.) *B. Valentin*, către sfirșitul secoluluĭ al XV-lea izolă acest corp.

Starea naturală. El se găsesce sub forma de sulfură (stibină) în Franța, munțiĭ Harz, Suedia, Borneo, etc., și sub forma de *oxid de stibiu* ($Sb_2 O_3$) în Algeria.

Preparația. Stibina se calcinéză în contact cu aerul pentru a se oxida și în urmă se calcinéză într'un creuzet amestecată cu cărbune:

$$2Sb_2 O_3 + 3C_2 = Sb_4 + 6CO$$

saŭ se reduce d'a dreptul prin fer:

$$2Sb_2 S_3 + 3Fe_2 = Sb_4 + 6FeS.$$

Proprietățĭ fizice și chimice. Stibiul este un corp solid, cu luciŭ metalic, du colóre albăstrue, cristalizéză în romboedriĭ, ce se apropie de cub.

El se sparge cu ușurință și se póte pulveriza. Densitatea luĭ este 6,715, se topesce la 450° și se volatiliséză la roșu viŭ. El nu se oxidéxă în aer la temperatura ordinară, la roșu dă un oxid volatil, cristalizabil ($Sb_2 O_3$). Topit la roșu și aruncat pe un vas de porțelan împrăștie scânteĭ albe strĕlucitore, din causa oxidațiuneĭ repeḑĭ. Cl, Br, I și S se combină direct cu Sb (fig. 100). El se combină la cald cu metalele formând aliage și se oxidézĕ prin acidul azotic.

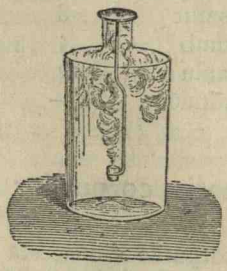


Fig. 100. Arderea stibiuluĭ în clor.

Intrebuințărĭ. El intră în composiția maĭ multor aliage. Dintre acestea cel maĭ însemnat este acela din care se fac literile de tipar (80% plumb, 20% stibiŭ).

Bismutul

Bi = 207

Istoricul. B. *Valentin* vorbesce la 1634 de bismut. *Pott* și *Bergman* în secolul trecut aŭ făcut cunoscute proprietățile principale ale bismutuluĭ.

Starea naturală. El există în stare nativă și în combinațiunĭ ca: *bismutina* ($Bi_2 S_3$), *bismutita* (carbonat de bismut), etc.

Preparația. Ganga (1), care conține bismutul metalic se pulveriséză și se calcinéză în nisce cilindriĭ de metal așeḑațĭ într'un cuptor. Bismutul se topesce și curge într'un vas exterior.

Proprietățĭ fizice și chimice. El e un corp solid, alb, cu reflecte

(1) Metalele se găsesc de obiceiŭ amestecate cu alte substanțe strĕine. Amestecul acesta se numesce *gangă*.

roșietice, cu aspect metalic si puțin maleabil. Densitatea luĭ este 9,9. El se topesce la 267°, și distilă la 1,300°. Prin rĕcire cristalizéză în romboedriĭ, fórte apropiațĭ de cub. La temperatura ordinară nu se oxidéză în aer, încălḑit fiind se oxidéză transformându-se în Bi_2O_3. Cl, Br, I se combină la temperatura ordinară cu Bi; avem ast-fel Bi Cl_3, etc. Sulful se combină direct cu Bi la cald.

Acidul azotic și sulfuric 'l disolvă, transformându-l în sărurĭ.

Intrebuințarea. Bismutul se întrebuințéză la construirea elementelor termoelectrice și la prepararea diferitelor aliage. Multe din aliagele luĭ se topesc maĭ jos de 100°. Ast-fel avem pe cele următóre :

	Newton	Darcet (1)	—	Wood
Se topesce la	94°,5	93°	91°,6	65°
Bismut	8	2	5	4
Plumb	5	1	3	2
Staniu	2	1	2	1
Cadmiŭ	—	—	—	1

Combinația corpurilor din familia III-a cu hidrogenul.

Tóte corpurile din acéstă familie, afară de bismut, daŭ compușĭ cu hidrogenul, dar ele rĕmân în tot-d'a-una trivalente. Acești compușĭ pot avea în molecula lor cantitățĭ diferite de hidrogen ; prin faptul că atomiĭ lor pot să-și satisfacă valențele lor între eĭ.

Az H_3 = Azotura de hidrogen = Amoniac
Ph H_3 = Fosfura » » = Hidrogen fosforat gazos
As H_3 = Arseniura » » = » arseniat
Sb H_3 = Stibiura » » = » stibiat

Tóte aceste corpurĭ pot să dea compușĭ cu apa, carĭ sunt în totul comparabilĭ cu hidrațiĭ radicalilor simpli. Azotul, fosforul, etc., sunt în acest cas pentavalențĭ.

K OH hidrat de potasiŭ. Az H_4 OH hidrat de amoniŭ
Na OH » » sodiŭ. Ph H_4 OH » » fosfoniu

Acestĭ hidrațĭ ca și hidrațiĭ metalicĭ, sunt baze. Grupurile $(Az\ H_4)^I$ $(Ph\ H_4)^I$ sunt radicalĭ compușĭ monovalențĭ din cauză că valența a 5-a a azotulnĭ, fosforuluĭ, etc., nu este satisfăcută. Din cauza asemĕnăreĭ lor de funcțiune, li s'a dat și aceiași terminațiune : amoniŭ, fosfoniŭ. etc.

KOH hidrat de potasiŭ. AzH_4OH hidrat de amoniŭ

(1) Numit și metalul luĭ *Rose*.

K Cl clorură de potasiŭ. Az H_4 Cl clorură de amoniŭ

$SO_2 \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$ sulfat de potasiŭ. $SO_2 \begin{matrix} O\,Az\,H_4 \\ O\,Az\,H_4 \end{matrix}$ sulfat de amoniŭ

Când aceste elemente trivalente se vor combina între ele, vom avea corpurile următóre :

$$\begin{matrix} Az\,H_2 \\ \text{I} \\ Az\,H_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Az\,H \\ \text{II} \\ Az\,H \end{matrix}$$

Acești compuși ai azotuluĭ se cunosc numaĭ în chimia organică (1).

In ce privesce fosforul cunóscem compusul : H_2 Ph — Ph H_2 (hidrogen fosforat lichid) și încă compusul : H—Ph=Ph—Ph=Ph—H (hidrogen fosforat solid), care compus se cunósce și cu arsenul și cu stibiul.

Trebue să maĭ indicăm încă corpul, ce rezultă prin substituirea unuĭ oxidril în locul unuia din cele treĭ atome de hidrogen din molecula azotutuĭ, numit din acéstă cauză și oxiamoniacul saŭ hidroxilamina Az H_2 (OH). Ea e un corp bazic.

Compușiĭ azotuluĭ cu hidrogenul

Amoniacul

Az H_3 = 17.

Istoricul. Gazul amoniac a fost descoperit de *Kunckel* la 1612, care indică prepararția luĭ cu var și clorura de amoniŭ. *Scheele* recunoscu elementele din care e compus și *Bertholet* la 1785 determină în mod esact compoziția amoniaculuĭ.

Starea naturală. Amoniacul există în atmosferă în cantitate de 1—2 mgr. în un metru cub de aer. Cantitatea acésta cresce puțin cu înălțimea; ast-fel pe piscul *Puy de Dôme* metrul cub conține 3 mgr., iar pe piscul *Sancy* conține 5 mgr. Prezența sa la suprafața pământuluĭ se datoresce descompunereĭ (putrediciuneĭ) materiilor organice (urine, gunóie, cadavre, materiĭ fecale, etc.), în care iea nascere sub forma de carbonat de amoniŭ. El se maĭ găsesce în pământ, în straturile de ipsos și în sarea gemă.

Prepararția. Amoniacul se prepară descompunênd clorura saŭ sulfatul de amoniŭ prin oxid de calciŭ :

$$2\,Az\,H_4\,Cl + Ca\,O = Ca\,Cl_2 + 2\,Az\,H_3 + H_2\,O.$$

Clorura de amoniŭ. — Oxid de calciŭ. — Clorura de calciŭ. — Amoniac. — Apă.

(1) H_2 — Az — Az — H $C_6\,H_5$ = fenilhidrazina.
$C_6\,H_5$ — Az = Az — $C_6\,H_5$ = diazobenzenul.

Reacțiunea se face într'un balon de sticlă; gazul amoniac, ce se desvoltă, este uscat prin un tub cu clorură de calciu și cules sub mercur. In industrie se ia de obiceiŭ sulfatul de amoniŭ, provenit din apele amoniacale, culese în fabricile de gaz de iluminat.

$$SO_4\,(Az\,H_4)_2 + Ca\,O = SO_4\,Ca + 2\,Az\,H_3 + H_2\,O.$$

Sulfat de amoniŭ. — Oxid de calciŭ. — Sulfat de calciŭ. — Amoniac. — Apă.

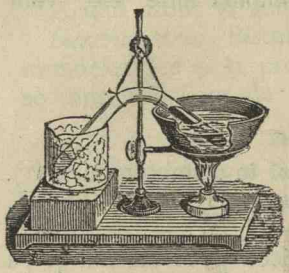


Fig. 101. Lichefacerea amoniaculuĭ.

Proprietăți fizice. Amoniacul este un gaz incolor, cu gust caustic și cu miros înțepător. Densitatatea luĭ este 0,589; 1 litru de acest gaz cântăresce 0^{gr},7655. El se lichefface la — 40° la presiunea ordinară (Bussy 1821) saŭ la — 10° sub presiune de 6,5 atmosfere. El a fost lichefăcut de *Guyton de Morveau* la 1799 răcindu-l la — 43° prin $Ca\,Cl_2$ și zăpadă, și de *Faraday,* punênd în tubul îndoit de sticlă (fig. 101) clorură de argint amoniacală, care se descompune sub influența căldureĭ în $Az\,H_3$ și $Ag\,Cl$. In stare lichidă este mobil, incolor, cu densitatea 0,633 la 0°, fierbe la — 35°,7. La — 75° sub presiune de 20 atmosfere, el se solidifică, transformându-se într'o masă transparentă și cristalină.

Amoniacul este fórte solubil în apă; 1 volum de apă la 16° dissolvă 1270 volume de acest gaz. Disolvarea luĭ este însoțită de desvoltare de căldură:

$$Az\,H_3 + 250 \text{ molecule } H_2\,O = Az\,H_4\,OH + \text{Apă} + 8820 \text{ calorii.}$$

Soluțiunea acésta se întrebuințéză de obiceiŭ în locul amoniaculuĭ gazos; ea se numesce *amoniac* saŭ *alcali volatil.*

Solubilitatea mare a amoniaculuĭ în apă se dovedesce în modul următor:

Sticla A (fig. 102) se umple cu gaz amoniac uscat, se astupă bine cu un dop, pĕtruns de un tub de sticlă ascuțit și închis la partea exterióră. Vîrful închis al țeveĭ se cufundă într'un vas cu apă văpsită în roșu prin câteva picăturĭ de turnesol acid. Spărgându-se vîrful, amoniacul se disolvă repede și lasă un vid în vasul A; din acéstă cauză apa intră prin deschiderea *t.*

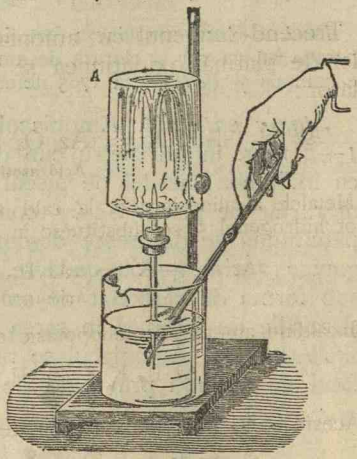


Fig. 102. Disolvarea repede a amoniaculuĭ în apă.

Pentu a obține soluțiunea de amoniac trecem gazul prin maĭ multe vase cu apă distilată (fig. 103).

Proprietăți chimice. Am vĕdut că amoniacul se póte produce în

micĭ cantităţĭ prin combinarea azotuluĭ cu hidrogenul sub influenţa căldureĭ saŭ a descărcărilor electrice. El e un compus exotermic:

$$Az + H_3 = Az\ H_3 + 26{,}700 \text{ calorii.}$$

Scînteile electrice puternice şi căldura (la 1000°) discompun amoniacul cu uşurinţă.

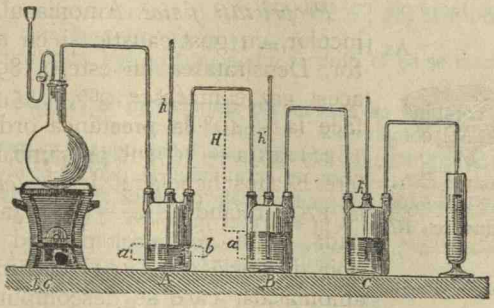


Fig. 103. Prepararea soluţiuneĭ de amoniac.

Cl, Br şi I discompun amoniacul (vedĭ pag. 85) punênd azotul în libertate saŭ combinându-se cu el pentru a da clorura, bromura saŭ iodura de azot. Introducênd gazul amoniac într'o atmosferă de clor saŭ oxigen, el arde cu o flacără vie (fig. 104).

$2Az\ H_3 + 3Cl_2 = Az_2 + 6H\ Cl$ iar cu oxigenul:
$4Az\ H_3 + 3O_2 = 2Az_2 + 6H_2\ O$

Trecênd oxigenul cu amoniacul asupra spongieĭ de platină, oxidaţiunea se face în modul următor:

$$Az\ H_3 + 2O_2 = Az\ O_3\ H + H_2\ O.$$

Acid azotic.

Metalele alcaline lucrézĭ la cald asupra amoniacului, scot hidrogenul şi se substituesc în locul luĭ,

$$2Az\ H_3 + K_2 = 2Az\ H_2\ K + H_2$$

Amoniacul monopotasic.

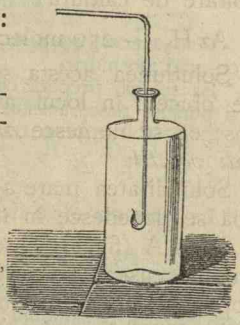


Fig. 104. Arderea gazuluĭ amoniac în clor.

Încălḑind amoniacul monopotasic obţinem:

$$2Az\ H_2\ K = Az\ H_3 + Az\ H\ K_2$$

Amoniac bipotasic.

Acesta se discompune maĭ departe dând azotura de potasiŭ:

$3Az\ H\ K_2 = Az\ H_3 + 2\ Az\ K_3$, care la roşiu se discompune în azot şi potasiŭ.

Azotura de potasiŭ.

Amoniacul (în soluţiune) este o bază puternică, el precipită nu-

merosĭ hidratĭ metalicĭ, dintre carĭ pe uniĭ ĭ redisolvă. El disolvă clorura de argint și clorura de cupru ($Cu_2 Cl_2$).

La temperaturĭ înalte sulful discompune în parte amoniacul:

$4Az\ H_3 + 3S_2 = 2Az_2 + 6H_2S$., care se combină cu excesul de amoniac pentru a da sulfhidrat de amoniŭ $Az\ H_4$. S H, comparabil cu hidratul de amoniŭ ($Az\ H_4\ OH$).

Acelaș lucru se întâmplă cu carbonul:

$$Az\ H_3 + C = \underset{\text{Acid cianhidric.}}{H\ C\ Az} + H_2$$

Acest acid se combină cu excesul de amoniac și dă cianura de amoniŭ: CAz AzH_4 ($H_4Az—C{\equiv}Az$) comparabilă cu clorura de amoniŭ.

Întrebuințarea. Soluțiunea de amoniac este întrebuințată ca reactiv în laboratóre, iar în industrie ca disolvant al carminuluĭ și pentru producerea colorilor organice. Se maĭ întrebuințéză pentru spălarea lânei și a stofelor și cu deosebire pentru producerea frigulŭĭ în aparatul luĭ *Carré*. Sărurile de amoniac se întrebuințéză în medicină și ca îngrășăminte în agricultură.

Hidroxilamina.

$Az\ H_2.OH = 33$

Istoricul. Acest corp a fost preparat de *Lossen* la 1865 și isolat de *Lobry* de *Bruyn* la 1891.

Prepararea. Ea se obține hidrogenând bioxidul de azot.

$$\underset{\text{Bioxid de azot}}{Az_2\ O_2} + 3H_2 = \underset{\text{Hidroxilamina}}{2Az\ H_2\ OH}$$

Pentru acest scop se trece un curent de bioxid de azot asupra staniuluĭ stropit cu acid clorhidric.

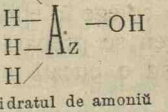
Ea se maĭ prepară cu succes tratând 120 gr. staniŭ cu 500 gr. H Cl ($d=1{,}12$) și punênd peste acestea 50 gr. azotat de etil.

$$Az\ O_2.O.C_2\ H_5 + 3H_2 = \underset{\text{Alcool}}{C_2\ H_5\ OH} + \underset{\text{Hidroxilamină}}{Az\ H_2\ OH} + H_2O$$

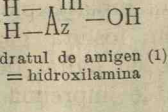
La formarea eĭ se desvoltă căldură:

$Az + H_3 + O = Az\ H_2\ OH$ disolvată + 19,000 calorii.

Proprietăți fizice și chimice. Hidroxilamina este alcalină. Ea se aséměnă în totul cu hidratul de amoniŭ:



Hidratul de amoniŭ



Hidratul de amigen (1) = hidroxilamina

E un corp solid, fusibil la + 33°.

Prin faptul că atomul de Az în hidroxilamină maĭ are douĕ valențe libere, ea se póte combina direct cu acizii pentru a ne da săruri, d. e.

---

(1) Radicalul $(Az\ H_2)^I$ se numesce *amigen*, iar radicalul $(Az\ H)^{II}$ se numesce *imigen*.

$$\begin{matrix} H- \\ H- \end{matrix}\!\!\overset{III}{Az}\!\!- OH + H-Cl = \begin{matrix} H- \\ H- \\ H- \end{matrix}\!\!\overset{V}{Az}\!\!- \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$$

Clorhidratul de hidroxilamină

Sub acéstă formă se cunoscea până în 1891 când Lobry de Bruyn, a isolat'o în modul următor:

$$Az\ H_2 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} + CH_3\ O\ Na = Az\ H_2\ OH + CH_3\ OH + Na\ Cl$$

Hidroxilamina precipită sărurile de Pb, Fe, Ni, Zn, Al, fără a redisolva hidrații precipitați, după cum face amoniacul.

Când voim a precipita hidroxilamina din sărurile eĭ ea se discompune în azot amoniac și apă.

$$3Az\ H_2\ OH = Az\ H_3 + Az_2 + 3H_2\ O$$

Compușiĭ fosforuluĭ cu hidrogenul.

1) $Ph\ H_3$ = Fosfura de hidrogen gazósă preparată de *Gingembre* la 1793.

2) $Ph_2\ H_4$ = Fosfura de hidrogen lichidă preparată de *Thénard* la 1845.

3) $Ph_4\ H_2$ = Fosfura de hidrogen solidă preparată de *Le Verrier*.

1. *Fosfura de hidrogen gazósă.*

$$Ph\ H_3 = 34$$

Ea se produce d'impreună cu fosfura lichidă (inflamabilă la aer) în putrezirea substanțelor organice, carĭ conțin fosfor. Amestecul acestor două gaze, eșind din pământ (în cimitire, etc.) se aprinde de sine, producênd licăriri carĭ se observă nóptea, numite *limbĭ de foc*.

Preparația. Fosfura de hidrogen gazósă se prepară aruncând fosfura de calciŭ într'un vas deschis cu acid clorhidric (fig. 105).

$$\underset{\text{Fosfura de calciŭ}}{Ph_2\ Ca_3} + 6H\ Cl = \underset{\text{Clorura de calciŭ}}{3Ca\ Cl_2} + \underset{\text{Fosfura de hidrogen}}{2P\ H_3}$$

Fig. 105. Prepararea fosfureĭ de hidrogen inflamabile.

Ea se póte culege în aparatul fig. 106.

Fosfura de calciŭ se introduce prin țéva de sticlă în vasul cu HCl diluat, după ce maĭ întâiŭ aerul din vas s'a scos prin bioxid de carbon. (Dacă nu s'ar face acésta, s'ar întêmpla exploziune). Gazul se culege în epruvetă sub apă.

De obiceiŭ fosfura gazósă de hidrogen se prepară umplênd un balonaș mic cu hidrat de potasiŭ, punênd o bucată mică de fosfor și încălțindu-le împreună.

In acéstă reacțiune nu se formézá numaĭ fosfura gazósă, ci un amestec de fosfura gazósă și lichidă.

Din cauza acésta, lăsând să iasă amestecul în aer, el se aprinde, formând niște inele albe, cu miros de usturoiŭ, care se ridică în atmosferă. (Fig. 107).

$$Ph_4 + 3KOH + 3H_2O = Ph\,H_3 + 3\,P^{III}_{h}\begin{matrix}OK\\OH\\H\end{matrix}$$

Hipofosfit de potasiŭ.

Proprietăți fizice și chimice. Ea este un corp gazos, incolor, cu miros de usturoĭ nu să aprinde spontaneŭ la aer. Densitatea eĭ este

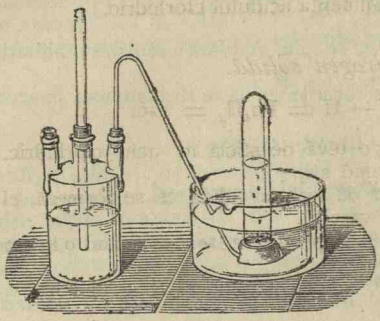


Fig. 106. Prepararea fosfureĭ de hidrogen gazósă.

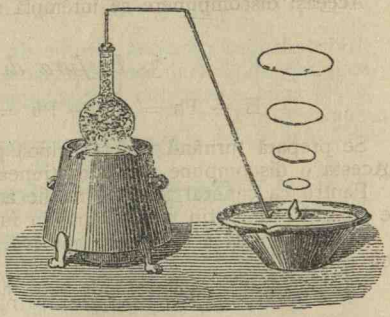


Fig. 107. Prepararea fosfureĭ de hidrogen care se aprinde singură

1,585. Ea e fórte otrăvitóre. In contact cu Cl, Br saŭ cu o picătură de acid azotic, se aprinde.

Ardênd în oxigen, se transformă în acid fosforic:

$$Ph\,H_3 + 2O_2 = Ph\,O_4\,H_3$$

Fosfura de hidrogen e o combinație exotermă:

$$Ph + H_3 = Ph\,H_3 + 11{,}600 \text{ calorii}$$

$Ph\,H_3$ ca și $Az\,H_3$ póte să se combine direct cu acidiĭ. Ast-fel *Ogier* a obținut clorura de fosfoniŭ cristalizată comprimând un amestec de $P\,H_3$ și $H\,Cl$ la 20 atmosfere:

$$Ph\,H_3 + H\,Cl = Ph\,H_4\,Cl$$

Clorura de fosfoniŭ

Acéstă clorură se discompune în contact cu apa, dând $Ph\,H_3$ și $H\,Cl$.

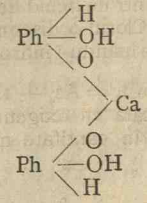
2. *Fosfura de hidrogen lichidă.*

$$\begin{matrix}Ph\,H_2\\ \text{I}\\Ph\,H_2\end{matrix} = Ph_2\,H_4 = 66$$

Dacă în aparatul de la (fig. 106) se introduce fosfura de calciŭ în apă, în loc de acid clorhidric, se produce fosfura de hidrogen lichidă în locul celeĭ gazóse. Ea nu se culege sub apă, ci se conduce prin tubul abductor într'un vas rĕcit ca la fig. 71.

$$2Ph_2\,Ca_3 + 14H_2\,O = (Ph\,O_2\,H_2)_2\,Ca + 5\,Ca\,(OH)_2 + Ph_2\,H_4 + 5\,H_2$$

Hipofosfit acid de calciŭ. Fosfura de hidrogen lichidă.



Hipofosfit acid de calciŭ

Proprietăți fizice și chimice. Ea e un lichid incolor, care nu se solidifică la — 20° se aprinde de sine în contact cu aerul transformându-se în acid fosforic. Amestecată fiind cu gaze precum CO, PhH_3, le comunică proprietatea de a se aprinde singure la aer. La + 30° chiar ferită de lumină, se discompune:

$$5Ph_2H_4 = 6PhH_3 + Ph_4H_2$$

Fosfura de hidrogen solidă.

Aceeași discompunere se întâmplă sub influența acidului clorhidric.

3. *Fosfura de hidrogen solidă.*

$$H - Ph = Ph - Ph = Ph - H = Ph_4H_2 = 126.$$

Se prepară turnând fosfura lichidă printr'o țévă de sticlă în acid clorhidric. Acesta o discompune după reacțiunea de mai sus.

Pentru ca capĕtul țevei să nu fie astupat de fosfura solidă ce se formézĕ, el e cufundat în puțin mercur, pus în fundul vasului.

Fosfura solidă e o pulbere galbenă, care se aprinde la 160° saŭ când o lovim cu ciocanul.

Incălțită într'o atmosferă de azot la 175°, se discompune în H și Ph roșu.

Compușiĭ Arseniculuĭ cu hidrogenul.

Arseniura de hidrogen gazósă,

$$AsH_3 = 78.$$

A fost preparată de *Scheele*. Ea se obține tratând *arseniura de zinc* cu acid clorhidric saŭ sulfuric:

$$As_2Zn_3 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2AsH_3$$

Arseniura de zinc. — Clorura de zinc. — Arseniura de hidrogen.

Reacțiunea se face în aparatul fig. 108, care ne-a servit și la prepararea hidrogenuluĭ.

In același aparat se póte prepara, reducênd un oxid al arsenuluĭ prin hidrogen.

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O$$

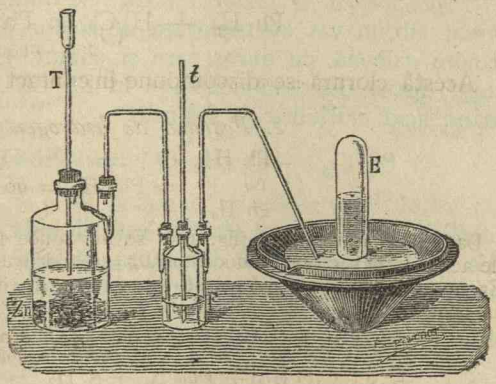


Fig. 108. Prepararea arseniureĭ de hidrogen.

Proprietăți fizice și chimice. Arseniura de hidrogen e un gaz fórte otrăvitor, cu miros de usturoiŭ. Ea are densitatea 2,695, se licheface la — 40°, transformându-se într'un lichid limpede și mobil. Clorul o discompune cu explozie luându-ĭ hidrogenul:

$$4AsH_3 + 6Cl_2 = As_4 + 12HCl$$

Amestecată cu oxigenul se póte aprinde și arde cu detonație. După cum oxigenul este în cantitate mai mare saŭ mai mică se întâmplă următórele reacțiunĭ:

$$4AsH_3 + 3O_2 = As_4 + 6H_2O.$$

dacă oxigenul e în exces:

$$2As\,H_3 + 3O_2 = \underset{\text{Anhidrida arseniósă.}}{As_2\,O_3} + 3H_2\,O.$$

Ea se descompune cu mare ușurință sub influența unei mici explozii, căci este un corp endotermic.

$$As + H_3 = As\,H_3 - 36{,}700 \text{ calorii.}$$

Arseniura de hidrogen solidă $As_4\,H_2$ e un corp de colóre brună, se aprinde la aer, iar la 200° se descompune în H și As.

Compușii corpurilor din familia III cu Cl, Br și I

Am vĕdut în descrierea fie-căruia din aceste corpuri, că ele se pot combina cu Cl, Br și I în două proporțiuni, după cum atomul lor este trivalent saŭ pentavalent. Aceste conbinațiuni se fac în mare parte în mod direct și numaĭ puține în mod indirect.

Ast-fel $Ph_4 + 6Cl_2 = 4Ph^{III}\,Cl_3$ saŭ
$Ph_4 + 10Cl_2 = 4Ph^{V}\,Cl_5$.

Ca reacțiune în mod indirect avem:

$$Az\,H_4\,Cl + 3Cl_2 = \underset{\text{Clorura de azot}}{Az\,Cl_3} + 4H\,Cl$$

Intre corpurile de acest fel avem maĭ însemnate:

Triclorura de fosfor $Ph\,Cl_3$ preparată trecênd un curent de clor uscat într'un balon cu fosfor topit. Ea e lichidă, fumegă la aer, are miros tare și neplăcut. Densitatea eĭ este 1,61, fierbe la 78°. Apa o discompune dând acidul fosforos.

Pentaclorura de fosfor $Ph\,Cl_5$. Se obține trecênd un curent de clor uscat într'un vas cu triclorură de fosfor. Ea e corp solid, cristalin, de colóre galbenă, cu miros tare și iritant. La 100° dă vaporĭ, iar la 145° distilă discompunêndu-se în $Ph\,Cl_3$ și Cl_2. Apa o discompune dând acid clorhidric și fosforic.

$$Ph\,Cl_5 + 4H_2\,O = \underset{\text{Acid fosforic}}{Ph\,O_4\,H_3} + 5H\,Cl$$

Triclorura de azot. $Az\,Cl_3$ este lichidă, uleiósă cu denisitatea 1,63. Ea e fórte explozibilă din cauză că este o combinație endotermă, care la discompunere pierde 38,000 calorii.

$$Az + Cl_3 = Az\,Cl_3 - 38{,}000 \text{ calorii.}$$

Combinațiunile corpurilor din familia III cu O și cu O și H

Am vĕdut la pag. 68 că corpurile din familia I se combină cu unul treĭ, cincĭ, etc., oxidrilĭ pentru a da hidrați, carĭ sunt acizĭ și carĭ

prin deshidratare dau nascere la acizi cu mai puțin hidrogen sau la oxizi numiți anhidride.

Tot în același mod se combină și elementele familiei III, cari au tot o valență nepereche, variabilă de la 1 până la 7.

Dacă luăm unul dintre ele, d. e. azotul, putem prevedea și la acesta compușii următori:

$Az^{I}\ OH$ = monohidratul azotului = acidul hipoazotos
$Az^{III}\ (OH)_3$ = trihidratul azotului = acidul azotos *tip*
$Az^{V}\ (OH)_5$ = pentahidratul azotului = acidul azotic *tip*

Aceștia ar fi acizii posibili ai azotului. Ei pot să piardă prin deshidratare o parte sau tot hidrogenul lor și să dea ast-fel acizi cu mai puțin hidrogen sau chiar oxizi, întocmai ca corpurile din familia I.

Tabelul următor ne indică toți acești compuși posibili, dintre cari se cunosc până acum numai aceia, al căror nume e scris dedesubt. In acelaș mod putem deduce și pe ai celor-l'alte corpuri din acéstă familie.

	Intâia deschidratare	A doua deshidratare	A treia deshidratare
$Az^{I}\ OH$ Acid hipoazotos	$Az^{I}_2\ O$ Anhidrida hipoazotósă = protoxidul de azot	—	—
$Az^{III}\ (OH)_3$	$Az^{III}\ O\ OH$ Acidul azotos	$Az^{III}_2\ O_3$ Anhidrida azotósă = trioxidul de azot	—
$Az^{V}\ (OH)_5$ Acidul azotic *tip*	$Az^{V}\ O\ (OH)_3$ Intâia anhidridă a acidului *tip* = Acidul azotic normal	$Az^{V}\ O_2\ OH$ Acidul azotic	$A^{V}_2\ O_5$ Anhidrida azotică = pentoxidul de azot

De la fosfor se cunosc următorii acizi și oxizi:

Acizi		Oxizi	
$Ph\ O\ OH$	= acidul fosforos	$Ph_2\ O_3$	= anhidrida fosforósă
$Ph\ O\ (OH)_3$	= » fosforic	$Ph_2\ O_5$	= » fosforică
$Ph\ O_2\ OH$	= » metafosforic		

Aceiași acizi și oxizi se cunosc la arsen și stibiu; unii dintre ei și la bismut. Deshidratările însă se pot face și între două molecule de acizi diferiți ai aceluiași element.

Acid azotos = $Az\ O\ \boxed{O\ H}$
» azotic = $Az\ O_2\ \boxed{O\ H}$
$-H_2\ O = \begin{matrix} Az^{III}{=}O \\ Az^{V}{=}O_2 \end{matrix} > O = Az_2\ O_4$ tetra oxid de azot.

Acid hipoazotos = $Az\ O\ \boxed{H}$
» azotos = $Az\ O\ \boxed{O\ H}$
$-H_2\ O = \begin{matrix} Az{=}O \\ | \\ Az{=}O \end{matrix} = Az_2\ O_2$ Obioxid de azot.

Din acestea putem vedea că avem o serie de oxizi ai azotului,

care se de deosebesc unul de altul printr'un oxigen în plus saŭ în minus

$Az_2 O$ = protoxidul de azot
$Az_2 O_2$ = bioxidul de azot
$Az_2 O_3$ = trioxidul de azot = anhidrida azotósă
$Az_2 O_4$ = tetraoxidul de azot
$Az_2 O_5$ = pentaoxidul de azot = anhidrida azotică

Afară de aceștĭ oxidĭ maĭ există *hipoazotida* = $Az O_2$, în care azotul este tetravalent (vedĭ pag. 11).

Deshidratarea a douĕ molecule ale aceluiașĭ acid se póte face și în modul următor:

$$\begin{matrix} Ph\ O\ (OH)_3 \\ Ph\ O\ (OH)_3 \end{matrix} - H_2 O = \begin{matrix} Ph\ O\ (OH)_2 \\ > O \\ Ph\ O\ (OH)_2 \end{matrix} = Ph_2 O_7 H_4$$

Acid difosforic saŭ pirofosforic

$$\begin{matrix} Bi\ (OH)_3 \\ Bi\ (OH)_3 \end{matrix} - H_2 O = \begin{matrix} Bi\ (OH)_2 \\ > O \\ Bi\ (OH)_2 \end{matrix} = Bi_2 O_5 H_4$$

Acid dibismutos = numit impropriŭ oxid de bismut bihidratat.

Hidrațiĭ bismutuluĭ și câțĭ-va dintre aĭ stibiuluĭ aŭ caracter maĭ mult *bazic* de cât acid, din cauza acésta mulțĭ autorĭ așéḑă bismutul și chiar și stibiul între metale.

Acidul hipoazotos.

Az OH.

El a fost descoperit de *Divers* și se obține reducênd azotațiĭ saŭ azotițiĭ prin sodiŭ (1) și apă.

$$Az\ O.\ O\ Na + 2\ Na + H_2 O = Az\ O\ Na + 2\ Na\ OH$$

Azotitul de sodiŭ. — Hipoazotitul de sodiŭ.

Cu acesta se obține hipoazotitul de argint, care e o pulbere galbenă, amorfă, explozibilă prin încălḑire la 150°. Acesta, tratat cu H Cl, ne dă acidul hipoazotos:

$$Az\ O\ Ag + H\ Cl = Az\ O\ H + Ag\ Cl$$

Acid hipoazotos- — Clorura de argint.

El se descompune cu timpul în protoxid de azot și apă.

Acidul Azotos.

$$Az\ O.\ OH = Az\ O_2\ H = 47$$

Acidul azotos n'a fost izolat în stare de puritate, el este stabil numaĭ disol-

(1) Se ia amalgamul de sodiŭ.

vat în multă apă și este definit în mod sigur prin sărurile sale, între care o mare parte aŭ fost obținute cristalizate.

El se obține disolvând anhidrida azotósă în apă rece.

Soluțiunea luĭ are o culóre albastră caracteristică.

Prin hidrogenare acidul azotos se transformă în hidroxilamină:

$$AzO\,OH + 2\,H_2 = Az\,H_2\,OH + H_2\,O.$$

Sărurile luĭ se numesc *azotiți*.

Ele se formézĕ prin descompunerea necomplectă a azotaților sub influența căldureĭ.

$$2Az\,O_3\,K = 2Az\,O_2\,K + O_2$$

Azotat de potasiŭ. Azotit de potasiŭ.

Azotitul de potasiŭ este solubil în acool și în modul acesta se separă de azotat.

Unii dintre azotiți se pot prepara în modul următor:

$$Az_2\,O_2 + Ba\,O_2 = \begin{matrix} Az\,O\,O \\ Az\,O\,O \end{matrix} > Ba$$

Azotit de bariŭ.

Acidul azotos este un oxidant energic față de corpurile, carĭ se oxidézĕ ușor, precum sunt sărurile feróse și un reducător față de acelea, ce pierd ușor oxigenul, precum cele de mercur și aur; în cazul acesta metalul este pus în libertate.

Oxydant: $2SO_4\,Fe'' + 2AzO\,OH = (SO_4)_2\,2Fe_2^{VI}(OH)_2 + Az_2\,O_2$

Sulfatul feric bihidratat

Reducĕtor: $AzO\,OH + Hg\,Cl_2 + H_2\,O = Az\,O_2\,OH + 2H\,Cl + Hg.$

Acidul azotic (nitric)

$$Az\,O_2\,OH = Az\,O_3\,H = 63$$

Istoricul. El a fost descoperit de *Geber* (*Djabar-al-Kufi*) în secolul al VIII-lea. In secolul XIII-lea *Albert cel mare* și *Raymond Lule* descriseră preparația sa. Numirile ce i se dedeaŭ eraŭ: *apa filosofică* și *apa tare*.

Starea naturală. El se găsesce în mică cantitate în aerul atmosferic, unde e produs prin descărcările electrice.

Cloëz a dovedit prsența sa în aer trecênd un volum mare de aer peste carbonatul de potasiŭ, care în urmă conținea azotat. Din cauza prezenței luĭ în aer, apele de ploĭe conțin maĭ în tot-d'a-una azotat de amoniŭ.

In sudul Americeĭ (Chili, Peru, Bolivia) precum și în Indiĭ, există sub forma de azotat de sodiŭ (salpetru de Chili) saŭ de potasiŭ. Pămîntul conține azotat de potasiŭ, sodiŭ, magneziŭ și calciŭ.

Schlösing și *Münz* aŭ dovedit că aceste sărurĭ se produc ḑilnic prin un ferment organizat special, care descompune și oxidézĕ materiile organice, amoniacul, etc., în prezența bazelor alcaline.

Preparația. Acidul azotic se prepară tratând azotații cu un acid puternic, d. e. cu acidul sulfuric:

$$Az\ O_2\ O\ Na + SO_4\ H_2 = Az\ O_2\ OH + SO_4\ H\ Na$$

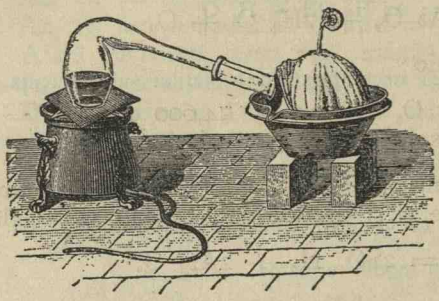


Fig. 109. Prepararea acidului azotic.

Reacțiunea se face în aparatul alăturat (fig. 109). In retortă se pune amestecul de $Az\ O_2\ ONa$ și $SO_4\ H_2$ iar în balonul răcit se condenséză acidul azotic.

Nu se face sulfat neutru de sodiŭ, căcĭ pentru acésta ar trebui să se ridice temperatura prea sus și azotatul s'ar discompune din acéstă cauză în producte nitróse.

In Industrie se prepară introducênd în retorte marĭ de tuciŭ 330kgr. $Az\ O_3\ Na$ și 420kgr. $SO_4\ H$, comercial, (fig. 110). Se obține astfel 440kgr. acid azotic ordinar, care se condenséză în vasele F, F', F''.

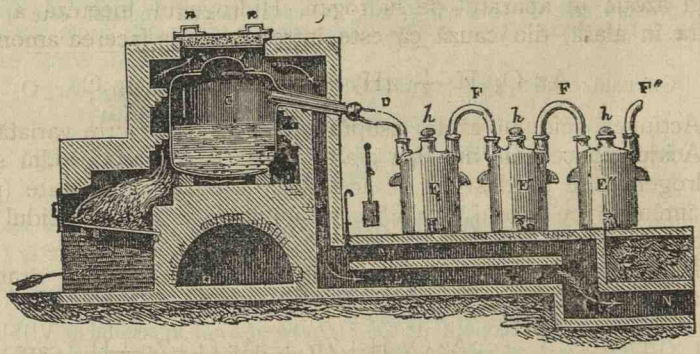


Fig. 110. Prepararea acidului azotic în industrie.

Proprietățĭ fisice. Acidul azotic este un lichid incolor cu densitatea 1,52 la 15°. El fierbe la 86° și se solidifică la —40°. Acest acid conține 14% apă.

Câte odată, la maximum de concentrație, el conține puțină hipoazotidă, care-l coloréză în galben; în cazul acesta se numesce *acid azotic fumegător.*

Acidul azotic, diluat cu 3 molecule apă, ne dă amestecul: (1)

$$Az\ O\ (OH)_3 + \text{urme din } Az\ (OH)_5$$

(1) Numit impropriŭ: acid azotic *cuadrihidratat*, și care ferbe la 123°.

El conține 40% apă.

Proprietăți chimice. Acidul azotic este un acid puternic, însă fórte nestabil. Lumina și căldura la 300° 'l discompun în hipoazotidă, (care 'l coloréză în galben), oxigen și apă.

$$4Az\ O_3\ H = 4Az\ O_2 + 2H_2\ O + O_2$$

El este un compus exotermic:

$$Az + O_3 + H = Az\ O_3\ H\ (gaz) + 24{,}600\ calorii$$
$$= Az\ O_3\ H\ (disolv.) + 27{,}100\ calorii.$$

Acidul azotic este un oxidant puternic. Mai toți metaloidii, afară de Cl, Br și Az, sunt oxidați de el și transformați în acizi saŭ oxizi.

$$S_2 + 4Az\ O_3\ H = 2SO_4\ H_2 + 2Az_2\ O_2$$

Hidrogènul din contra reduce acidul azotic.

La cald, pune azotul în libertate.

$$2Az\ O_3\ H + 5H_2 = Az_2 + 6H_2\ O$$

La rece 'l transformă în amoniac, ceea ce se întêmplă când turnăm acid azotic în aparatul de hidrogen. Hidrogenul încetéză a se desvolta în afară, din cauză că este întrebuințat la facerea amoniacului.

$$Az\ O_3\ H + 4H_2 = Az\ H_3 + 3H_2\ O$$

Acțiunea acidului azotic asupra metalelor este fórte variată.

Acidul concentrat nu este atacat decât de potasiŭ, sodiŭ și zinc; hidrogenul, ce se desvoltă în acest caz nu e pus în libertate (precum se întêmplă cu acidul clorhidric și sulfuric) ci reduce acidul azotic, dând vapori nitroși ($Az_2\ O$, $Az_2\ O_2$, $Az\ O_2$).

Dacă acidul este diluat, hidrogenul liber 'l reduce și-l transformă în amoniac:

$$2Az\ O_3\ H + Zn = (Az\ O_3)_2Zn + H_2,$$ care lucréză asupra aciduluĭ și dă: $$2Az\ O_3\ H + 4H_2 = Az\ O_3.\ Az\ H_4 + 3H_2\ O.$$

Aurul și platina nu sunt disolvate de acidul azotic. Ferul introdus în acid azotic fumegător nu numaĭ că nu e atacat de el, dar în urmă nu-l atacă nicĭ acidul azotic diluat. Atingêndu-l însă cu o altă vergea de fer el este imediat atacat.

Cuprul este atacat de acidul azotic, dând azotat de cupru și hipoazotidă.

Intrebuințarea. El distruge materiile organice, decolorându-le și oxidându-le. Este fórte întrebuințat în chimia organică pentru prepararea substanțelor explozibile saŭ colorante.

Pe o placă lucie de metal, acoperită cu un strat subțire de céră, desemnăm cu un vîrf ascuțit. Turnând acid azotic de-asupra eĭ, el atacă metalul numaĭ în părțile desvelite prin desemnare. Metalul ast-fel săpat este întrebuințat ca și o piatră litografică și se zice că e «gravat cu apă tare.»

Apa regală. Metalele rare ca aurul, platina sunt insolubile în acidĭ; pentru a le disolva ne servim de un amestec făcut din o parte acid azotic și 4 părțĭ acid clorhidric, numit *apa regală.* Acest amestec este un oxidant puternic, disolvă metalele și evaporându-se le lasă ca clorure.

Puterea de a disolva se atribue cloruluĭ și clorurelor nitróse (Az O_2 Cl, Az O Cl), ce se formézĕ în acest amestec:

$$2Az\ O_3\ H + 4\ H\ Cl = Cl_2 + \underset{\text{Clorura de nitril}}{Az\ O_2\ Cl} + \underset{\text{Clorura de nitrosil.}}{Az\ O\ Cl} + 3H_2\ O.$$

Protoxidul de azot

$$Az_2\ O = 44$$

Istoricul. Acest gaz a fost descoperit de *Priestley* la 1776, făcênd să lucreze bioxidul de azot asupra pulbereĭ umede de fier. El a fost studiat de *H. Davy.*

Preparația. Se obține de obiceiŭ încălḍind azotatul de amoniŭ între 230° și 250°, în o mică retortă de sticlă, fig. 111.

$$\underset{\text{Azotat de amoniŭ}}{Az\ O_3\ Az\ H_4} = \underset{\text{Protoxid de azot}}{Az_2\ O} + 2\ H_2\ O.$$

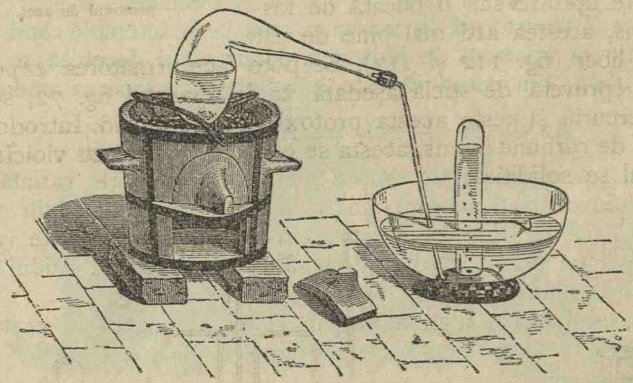


Fig. 111. Prepararea protoxiduluĭ de azot.

Afară de acésta se maĭ póte prepara discompunênd bioxidul de azot la cald prin $SO_2 + H_2\ O$:

$$\underset{\text{Bioxid de azot}}{Az_2\ O_2} + SO_2 + H_2\ O = Az_2\ O + \underset{\text{Acid sulfuric.}}{SO_4\ H_2}$$

Proprietățĭ fizice. El este un gaz incolor, cu miros dulceag, cu densitatea 1,527. 1 litru cântăresce 1^{gr},975. El se licheface la 0° sub presiunea de 30 atmosfere, saŭ la — 88° sub presiunea normală. In stare lichidă este mobil, incolor, cu densitatea 0,937, fierbe la — 87°,9 și se solidifică la — 100° când 'l evaporăm brusc. In acest caz temperatura sa scade până la — 140°. El e solubil în apă și alcool; 1 litru de apă disolvă 1 L. 305 de acest gaz la 0°, iar alcoolul de 4 orĭ volumul sĕŭ.

Dacă inspirăm acest gaz în cantitate mai mare, el produce o veselie, asemenea beției; din acéstă cauză *Davy* l'a numit «*gaz ilariant.*»

Proprietăți chimice. El se formézá cu absorbire de căldură, așa dar e un compus endotermic.

$$Az_2 + O = Az_2\ O - 18{,}316 \text{ calorii}$$

Căldura 'l descompune în elementele sale. Amestecat fiind cu hidrogenul, el detună sub influența platineï spongióse; dând apă și azot; se produce amoniac când hidrogenul e în cantitate mai mare:

$$Az_2\ O + 4\ H_2 = H_2\ O + 2\ Az\ H_3.$$

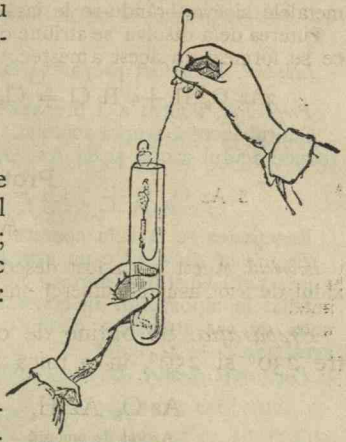


Fig. 112. Luminare, care arde în protoxid de azot.

El întreține combustiunea; dacă introducem într'însul o lumînare cu câteva puncte aprinse saŭ o bucată de fosfor aprins, acestea ard mai bine de cât în aerul liber (fig. 112 și 113). Se póte face următórea experiență:

Intr'o epruvetă de sticlă aședată ca la aparatul fig. 72, se tórnă puțin mercuriŭ și peste acesta protoxid de azot lichid. Introducênd o bucățică de cărbune aprins, acesta se oxidéză, ardênd cu vioiciune, iar mercuriul se solidifică.

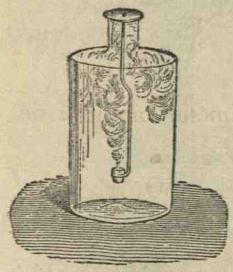


Fig. 113. Combustiunea fosforuluï în protoxid de azot.

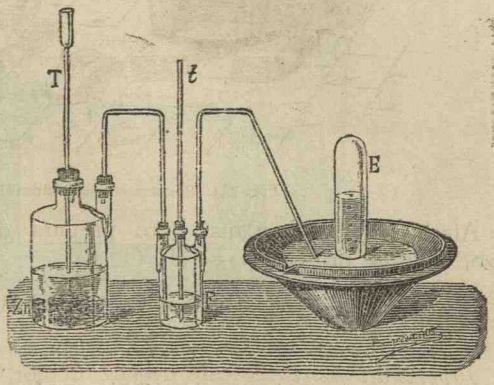


Fig. 114. Prepararea bioxiduluï de azot.

Intrebuințarea. Protoxidul de azot, amestecat cu 15% oxigen (în volume la o presiune de 0m.,920 este un anestezic fórte puțin primejdios (P. Bert).

La presiunea ordinară produce o adormire trecătóre, din cauza acésta se întrebuințéză la scóterea dinților.

Bioxidul de azot.

$$Az_2 O_2 = 60$$

Istoricul. El a fost preparat la 1772 de *Halles.*

Preparația. Pentru a 'l prepara tratăm acidul azotic diluat cu Cu, Ag, saŭ Hg. Cuprul lucrézã asupra aciduluĭ azotic, dând azotat de cupru și hidrogen; acesta reduce acidul azotic și dă $Az_2 O_2$.

$$8\ Az\ O_3\ H + 3\ Cu = 3\ (Az\ O_3)_2\ Cu + Az_2\ O_2 + 4\ H_2\ O,$$

Reacțiunea se face în aparatul alăturat (fig. 114); gazul se culege sub apă.

Proprietăți fizice. El e un gaz incolor, cu densitatea 1.039. 1 litru cântăresce 1 gr., 343. Gustul și mirosul nu se póte cunósce, din cauză că se transformă imediat în hipoazotidă în contact cu aerul. El se licheface la — 11° sub presiunea de 104 atmosfere (Cailletet). Apa disolvă abia $^1/_{29}$ (din volumul sĕŭ) de acest gaz.

Proprietăți chimice. El e un compus exotermic.

$$Az_2 + O_2 = Az_2\ O_2 - 86{,}800\ \text{calorii.}$$

Din acéstă cauză este forte nestabil și se discompune cu explozie sub influența uneĭ detonațiunĭ. Căldura 'l descompune în oxigen și azot, iar scânteia electrică în protoxid, trioxid și hipoazotidă.

El se oxidéză imediat în contact cu aerul, dând vaporĭ roșiĭ de hipoazotidă.

$$Az_2\ O_2 + O_2 = Az\ O_4.$$

Aceeași oxidație se produce introducêndu-l în acid azotic.

$$Az_2\ O_2 + 4Az\ O_3H = 3Az_2\ O_4 + 2H_2\ O.$$

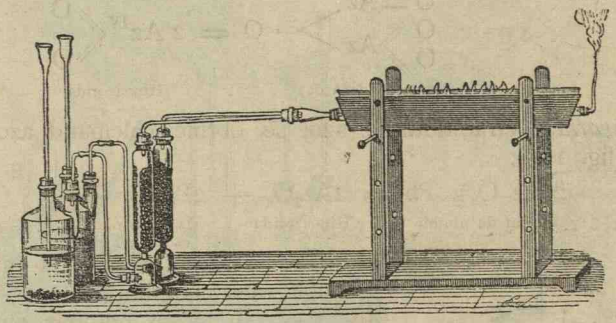


Fig. 115. Producerea amoniaculuĭ prin acțiunea hidrogenuluĭ asupra bioxiduluĭ de azot.

Totușĭ corpurile bine aprinse 'l discompun pentru a'ĭ lua oxigenul și ard într'însul, cu maĭ puțină vioiciune de cât în protoxidul de azot.

Sub influența spongieĭ de platină hidrogenul îl reduce și 'l transformă în amoniac (fig. 115). Hidrogenul și bioxidul de azot se prepară în câte un vas separat, sunt uscate prin piatră ponce în turnurĭ și trec prin țéva cu spongie de platină încălțită.

Trioxidul de azot. (Anhidrida azotósă).

$$Az_2 O_3 = 76$$

Acest corp se prepară oxidând bioxidul de azot cu puțin oxigen la—40° saŭ amestecând bioxidul cu hipoazotida (la—40°).

$$2Az_2O_2 + O_2 = 2Az_2 O_3$$
$$Az_2 O_2 + Az_2 O_4 = 2Az_2 O_3$$

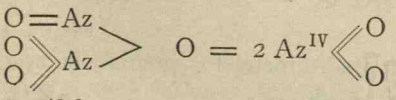
Anhidrida azotósă e un lichid albăstruĭ, fierbe la 0° și se disolvă în apă rece. Ea reduce, oxidându-se, sărurile de: aur, mercur, mangan etc. și pune iodul în libertate din iodurile solubile.

Ea e o combinație endotermă. $Az_2 + O_3 = Az_2 O_3 - 66{,}060$ cal.

Tetraoxidul de azot.

$$Az_2 O_4 = 92$$

El este un corp lichid, incolor, care se solidifică la —20°, dând cristale incolore, fuzibile la—12°. La 0° începe a se colora în roșu și colórea devine cu atât maĭ intensă, cu cât temperatura este maĭ ridicată, ast-fel în cât la +26°, în momentul fierbereĭ sale, se transformă în vaporĭ roșiĭ. Din studiul densităței vaporilor la 150° se constată că greutatea moleculară nu maĭ corespunde la formula $Az_2 O_4$, ci la $Az O_2$. Decĭ tetraoxidul de azot este stabil numaĭ în stare solidă și lichidă sub 0°, iar de la acéstă temperatură el începe a se disocia, ast-fel că la temperatura fierbereĭ (+26°), 34,4% din moleculele sale sunt disociate și transformate în molecule $Az O_2$. Acéstă disociare este complectă la 150°.



Tetraoxid de azot — Hipoazotida

Preparația. Tetraoxidul de azot se obține calcinând azotatul de plumb (fig. 116).

$$2(Az O_3)_2 Pb = 2Az_2O_4 + 2Pb O + O_2$$

Azotat de plumb — Hipoazotida — Oxid de plumb.

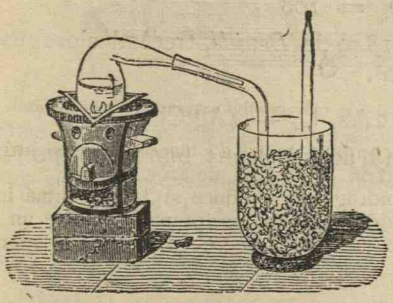


Fig. 116. Preparația tetraoxiduluĭ de azot.

Corpul se adună într'un vas răcit în ghiață.

El e un compus endotermic $Az_2 + O_4 = Az_2 O_4 - 49{,}260$ cal.

Reacțiunea următóre justifică formula de constituție a tetraoxiduluĭ de azot care este productul de deshidratare a două molecule: una de acid azotos și alta de acid azotic.

$$\begin{matrix} O = \overset{III}{Az} \\ O \\ O \end{matrix} \Big\rangle \overset{V}{Az} \Big\rangle O + 2H\,Cl = O\,Az^{III}\,Cl + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big\rangle Az^{V}Cl + H_2\,O$$

Clorura de nitrosil, fierbe la—5°. Clorura de nitril, fierbe la + 5°.

Radicalul $(Az^{III}\,O)^{I}$ se numesce *nitrosil,* iar $(Az^{V}\,O_2)^{I}$ se numesce *nitril.*

Hipoazotida. $Az\,O_2$. Dacă tetraoxidul de azot în preparația de maĭ sus nu se conduce într'un vas rĕcit, el se disociază, transformându-se în *hipoazotidă.*

Acest corp se produce în mare cantitate, lăsând să trécă în atmosferă bioxidul de azot.

$$Az_2\,O_2 + O_2 = 2Az\,O_2$$

El e un compus endotermic

$$Az + O_2 = Az\,O_2 - 24{,}630.$$

Din datele acestea se póte vedea că e cu mult maĭ stabil de cât tetraoxidul de azot, care cere 49,260 cal. pentru formațiunea luĭ, ceea-ce și explică ușurința cu care se disociază.

Hipoazotida póte intra în combinațiunĭ ca radical compus monovalent. Ast-fel la temperaturĭ înalte se combină cu Cl și Br, pentru a da corpurile : $Az\,O_2\,Cl$ și $Az\,O_2\,Br$, *(clorura* și *bromura de nitril).*

Tot ast-fel se combină direct cu SO_2 :

$$2Az\,O_2 + SO_2 = O_2\,S < \begin{matrix} O\,Az\,O \\ O\,Az\,O \end{matrix}$$

Sulfat de nitrosil.

Hidrațiĭ și oxiḑiĭ metalelor precum și apa transformă hipoazotida în 2 molecule acide:

$$2Az\,O_2 + 2H\,O\,K = \underset{\text{Azotit de K}}{Az\,O\,O\,K} + \underset{\text{Azotat de K.}}{Az\,O_2\,OK} + H_2\,O$$

Hipoazotida rĕcită sub 0° se transformă iarășĭ în tetraoxid de azot.

Pentoxidul de azot (Anhidrida azotică)

$$Az_2\,O_5 = 108$$

Acest corp a fost preparat la 1849 de *Deville*, trecênd clorul uscat asupra azotatuluĭ de argint la 60°.

$$4Az\,O_3\,Ag + 2Cl_2 = 2Az_2\,O_5 + 4Ag\,Cl + O_2$$

Weber l'a preparat deshidratând acidul azotic fumegător prin anhidrida fosforică la — 15°.

$$2Az\,O_2\,OH + Ph_2\,O_5 = \underset{\text{Anhidrida azotică}}{Az_2\,O_5} + \underset{\text{Acid metafosforic}}{2PhO_2\,.\,OH}$$

Se maĭ poate prepara din :

$$Az\,O_2\,Cl + Az\,O_3\,Na = Na\,Cl + Az_2\,O_5$$

El e solid, fuzibil la 30°, fierbe la 47° și se descompune la 80° în O și Az O_2. Densitatea luĭ (în stare solidă) este 1,64. Metaloiḍiĭ oxidabilĭ se aprind în contact cu acest corp, luându-ĭ oxigenul, tot asemenea potasiul și sodiul.

Anhidrida azotică e un compus endotermic:

$$Az_2 + O_5 = Az_2\ O_5 - 45{,}200\ cal$$

Aciḍiĭ și oxiḍiĭ fosforuluĭ.

Pe lângă aciḍiĭ fosforuluĭ citaṭi maĭ sus se maĭ cunosc încă:

Acidul hipofosforos $Ph^{III} \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown H \end{matrix} = Ph\ O_2\ H_3$

$O = Ph^{V} \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown \end{matrix}$

și acidul hipofosforic $O = Ph_2\ O_6\ H_4$.

$Ph^{III} \begin{matrix} \diagup \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$

Aceasta din urmă resultă din deshidratarea uneĭ molecule de acid fosforos și a uneia de acid fosforic.

Acidul hipofosforos.

$$Ph\ O_2\ H_3 = 66$$

El a fost preparat de *Dulong* la 1826, încălḍind fosforul cu o bază saŭ o sulfură alcalină:

$$Ph_4 + 3KOH + 3H_2\ O = Ph\ H_3 + 3Ph\ O_2\ KH_2$$

Acidul scos din acéstă sare e un corp solid; el se topesce la + 17°, 4.

Würtz a dovedit că el este numaĭ monobazic. Sărurile luĭ se numesc *hipofosfiṭi*. Din causa monobazicităṭeĭ sale se crede că el ar avea constituṭia următóre:

$$O = P_h \begin{matrix} \diagup OH \\ -H \\ \diagdown H \end{matrix}$$

El se oxidéză cu uşurinṭă reducênd sărurile metalelor și transformându-se în acid fosforic.

Prin căldură se descompune în modul urmĕtor:

$$2OPh\ (OH)\ H_2 = Ph\ O\ (OH)_3 + Ph\ H_3.$$

El e o combinaṭie exotermă:

$$Ph + O_2 + H_3 = Ph\ O_2\ H_3\ (cristal.) + 139{,}950\ caloriĭ.$$

Bibliotheca Centrală Pedagogică București

Acidul fosforos

$Ph\ (OH)_3 = 82$

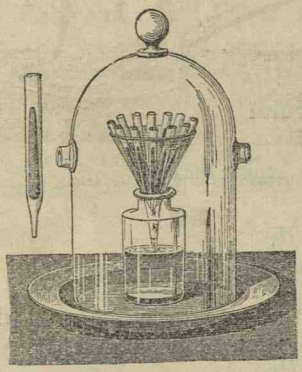


Fig. 117. Prepararea acidului fosforos.

El a fost descoperit de H. Davy și se obține alăturea cu acidul fosforic și hipofosforic prin oxidarea lentă a fosforului în contact cu aerul și apa. Fosforul se pune pentru scopul acesta în nisce țevi de sticlă puse pe o pâlnie, se acopere cu un clopot și se tórnă din când în când câte puțină apă asupra luĭ (fig. 117). De obiceiŭ se prepară descompunênd triclorura de fosfor prin apă:

$$Ph\ Cl_3 + 3H_2\ O = Ph\ (OH)_3 + 3H\ Cl.$$

Acest acid e un corp solid, cristalizat, se topesce la 70° și e fórte solubil în apă. Sărurile luĭ se numesc *fosfiți*. *Würtz* a dovedit că el póte să dea numaĭ sărurĭ *monoacide* și *neutre*, așa dar este *bibazic*

$Ph\ (OH)_2\ OK_2$ fosfit monopotasic = fosfit acid de potasiŭ
$Ph\ (OH)\ (OK)$ fosfit bipotasic = fosfit neutru de potasiŭ

Faptul că al treilea atom de H nu póte fi înlocuit printr'un metal, face să se crédă că formula de constituție ar fi următórea:

$$O = Ph \begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases}$$

El se oxidéză ușor transformându-se în acid fosforic.

$$4Ph\ (OH)_3 = 3Ph\ O_4\ H_3 + Ph\ H_3$$
Acid fosforic

Pentru acésta póte lua oxigenul de la SO_2.

$$2Ph\ (OH)_3 + SO_2 = 2\ Ph\ O\ (OH)_3 + S.$$

Acest acid e o combinație exotermă:

$$Ph + O_3 + H_3 = Ph\ O_3\ H_3\ (crist.) + 227{,}680\ calorii.$$

Acidul fosforic normal (ortofosforic.)

$Ph\ O\ (OH)_3$

El se prepară oxidând fosforul cu acidul azotic la cald.

Preparația se face în aparatul alăturat (fig. 118) în care se pun: 1 parte fosfor (în greutate) pentru 15 părți acid azotic. Se produce acid fosforic, care rămâne în vas și bioxid de azot, care dinpreună cu o parte din acidul azotic distilă și se condenséză în vasul R.

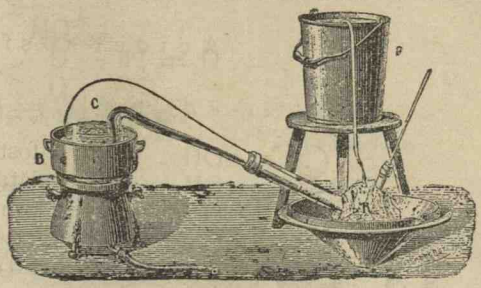


Fig. 118. Prepararea acidului fosforic.

El se mai prepară descompunênd prin apă pentaclorura de fosfor.

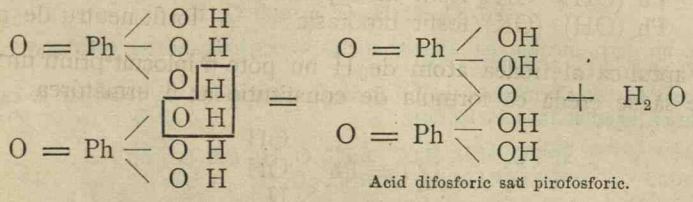
$$Ph\ Cl_5 + 4H_2\ O = Ph\ O\ (OH)_3 + 5\ H\ Cl.$$

In industrie se prepară acidul fosforic tratând fosfatul neutru de bariu (obținut cu fosfatul de calciŭ din óse) cu acid sulfuric.

$$(Ph\ O_4)_2\ Ba_3 + 3SO_4\ H_2 = 3\ SO_4\ Ba + 2Ph\ O_4\ H_3.$$

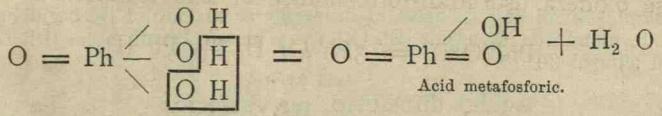
Proprietăți fizice și chimice. El e corp solid, cristalizat în prisme rombice drepte, fuzibile la 39°. E fórte solubil în apă, rămânênd de regulă în stare sirupósă.

La 215° pierde o moleculă de apă în modul următor:



Acid difosforic saŭ pirofosforic.

La 400° se deshidratéză dând acidul *metafosforic:*

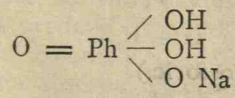


Acid metafosforic.

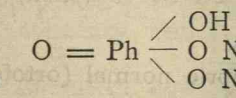
El e un compus exotermic:

$$Ph + O_4 + H_3 = Ph\ O_4\ H_3 + 302{,}560 \text{ calorii}.$$

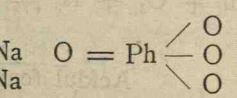
Sărurile luĭ se numesc *fosfați;* ele sunt *monoacide, biacide* și *neutre*, d. e.



Fosfat biacid de sodiŭ = Fosfat monosodic

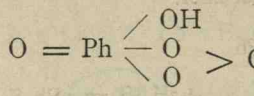


Fosfat monoacid de sodiŭ = Fosfat bisodic.

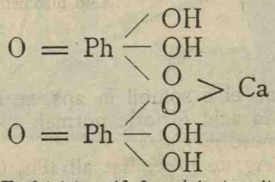


Fosfat neutru de sodiŭ = Fosfat trisodic.

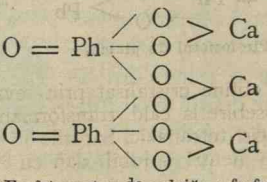
Cu metalele bivalente ca Ca, etc., póte da următórele săruri:



Fosfat monoacid de calciŭ.



Fosfat tetraacid de calciu (numit impropriu biacid).



Fosfat neutru de calciŭ = fosfat tricalcic, care se găsesce în óse.

Sărurile neutre solubile ale acestuĭ acid daŭ cu nitratul de argint un precipitat galben de *fosfat de argint* (Ph O_4 Ag_3).

Acidul metafosforic.

Ph O_3 H

El se obține calcinând la roșu acidul fosforic normal saŭ fosfatul monoacid de amoniŭ.

$$Ph\ O_4\ H\ (Az\ H_4)_2 = Ph\ O_3\ OH + 2Az\ H_3 + H_2\ O$$

Acid metafosforic.

Se maĭ póte obținea disolvând anchidrida fosforică în puțină apă rece.

$$Ph_2\ O_5 + H_2\ O = 2Ph\ O_3\ H$$

El e un corp incolor, cu aspect sticlos, necristalizabil, se volatiséză la cald fără a perde apa, e fórte solubil în apă.

Cu apa se transformă cu timpul în acid pirofosforic la rece, iar la cald se transformă imediat în acid fosforic:

$$2Ph\ O_3\ H + H_2\ O = Ph_2\ O_7\ H_4, \text{ saŭ la cald:}$$
$$Ph\ O_3\ H + H_2\ O = Ph\ O_4\ H_3$$

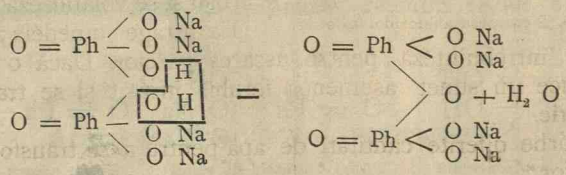
Acidul metafosforic este *monobazic*, ca și acidul azotic. Sărurile luĭ se numesce *metafosfațĭ*.

Metafosfațiĭ solubilĭ daŭ cu azotatul de argint și cu clorura de bariŭ precipitate albe de metafosfat de argint (Ph O_3 Ag) și metafosfat de bariu (Ph $O_3)_2$ Ba și închégă albușul de oŭ.

Acidul difosforic (pirofosforic.)

$Ph_2\ O_7\ H_4$

El se obține calcinând fosfatul de sodiŭ din comerț:



Pirofosfatul neutru de sodiŭ.

Acéstă sare este transformată în pirofosfat de plumb și acesta discompus prin hidrogenul sulfurat, ne dă acidul liber.

$$\begin{matrix} O = Ph \begin{matrix} \diagup O \\ - O \\ \diagdown O \end{matrix} > Pb \\ O = Ph \begin{matrix} \diagup O \\ - O \\ \diagdown O \end{matrix} > Pb \end{matrix} + 2H_2\,S = 2Pb\,S + Ph_2\,O_7\,H_4$$

Pirofosfatul de plumb. Acid pirofosforic.

Acidul se obține cristalisat prin evaporare; el e solubil în apă, se hidratéză ușor cu deosebire la cald, transformându-se în acid fosforic normal.

El e un acid tetrabazic. Sărurile luĭ se numesc *pirofosfațĭ*.

Pirofosfațiĭ neutri solubilĭ daŭ cu Az O_3 Ag un precipitat alb ($Ph_2\,O_7\,Ag_4$).

Trioxidul de fosfor. (Anhidrida fosforósă).

$$Ph_2\,O_3 = 110$$

Acest corp se obține oxidând fosforul aprins într'un curent slab de aer uscat.

El e solid, alb ca zăpada, cristalizat, fórte solubil în apă; arde în oxigen transformându-se în anhidridă fosforică.

Disolvat în apă dă acidul fosforos.

Pentoxidul de fosfor, (Anhidrida fosforică.)

$$Ph_2\,O_5 = 142$$

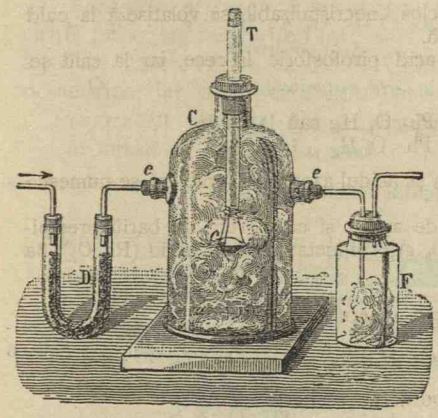


Fig. 119. Prepararea anhidrideĭ fosforice.

Acest corp se produce când ardem fosforul în aer saŭ oxigen. El se prepară făcênd să cadă bucățele de fosfor prin țéva T. (fig. 119) în vasul c, care se află închis într'un vas C, în care intră prin D aer uscat. Anhidrida formată se condenséză în C și F.

Ea e un corp exotermic:

$$Ph_2 + O_5 = Ph_2O_5 + 363,800 \text{ cal.}$$

Anhidrida fosforică e corp solid, alb ca zăpada, se topesce la roșu și se volatilizéză la roșu-alb. Ea atrage umedéla; din causa acésta se întrebuințéză pentru uscarea gazelor. Dacă o aruncăm în apă produce un sunet asemenea feruluĭ înroșit și se transformă în acid fosforic.

Ea absórbe diferite cantitățĭ de apă pentru a se transforma în modul următor:

$$Ph_2\ O_5 \begin{cases} + H_2\ O = 2P\ O_3\ H & \text{— acid metafosforic} \\ +2H_2\ O = P_2\ O_7\ H_4 & \text{— » pirofosforic} \\ +3H_2\ O = 2P\ O_4\ H_3 & \text{— » fosforic normal} \\ +5H_2\ O = 2P\ O_5\ H_5 & \text{— » » } \textit{tip} \end{cases}$$

Acidiĭ și oxidiĭ arseniculuĭ.

Acidul arsenios.

$$As\ (OH)_3$$

Este în totul comparabil acidului fosforos, de care se deosibesce numaĭ prin faptul că este *tribazic*, adică dă treĭ feluri de săruri prin înlocuirea hidrogenuluĭ sĕŭ cu metalele. Sărurile luĭ se numesc *arseniți*. El înroșesce slab hârtia de turnesol albastră și nu se póte izola, din cauză că se descompune ușor în ahidridă arsenióză și apă.

Se cunosc și săruri, carĭ corespund acidului *metaarsenios* $As\ O_2\ H$, comparabil cu acidul azotos.

Acidul Arsenic

$$As\ O_4\ H_3$$

Acest corp se prepară, ca și acidul fosforic, oxidând arsenicul prin acid azotic, saŭ oxidând acidul arsenios prin clor.

$$As\ O_3\ H_3 + H_2\ O + Cl_2 = As\ O_4\ H_3 + 2H\ Cl$$

El e corp solid, cristalizat în prisme rombice. Incălḑit fiind la 140°—180° el pierde o moleculă de apă (din 2 molecule acid) și dă acidul *diarsenic* saŭ *piroarsenic*:

$$\underset{\text{Acid arsenic}}{2As\ O_4\ H_3} = H2\ O + \underset{\text{Acid piroarsenic}}{As_2\ O_7\ H_4}$$

Incălḑindu-l la 200° se transformă în *acid metaarsenic*:

$$As\ O_4\ H_3 = H_2\ O + \underset{\text{Acid metaarsenic}}{As\ O_3\ H}.$$

El e un acid *tribazic* întocmaĭ ca acidul fosforic, dă prin urmare 3 feluri de săruri, numite *arseniați*:

$As\ O_4\ H_2\ K$	$As\ O_4\ H\ K_2$	$As\ O_4\ K_3$
Arseniat biacid de potasiŭ saŭ monopotasic	Arseniat mono-acid de potasiŭ saŭ bipotasic	Arseniat neutru de potasiŭ saŭ tripotasic

Toți arseniații daŭ cu azotatul de argint un precipitat roșiu cărămiḑiŭ de *arseniat de argint* $As\ O_4\ Ag_3$. Cu hidrogenul sulfurat eĭ daŭ un precipitat galben de sulfură de arsen (orpiment).

$$2As\ O_4\ H_3 + 5H_2\ S = \underset{\text{Trisulfura de arsen = orpiment.}}{As_2\ S_3} + 8H_2\ O + S_2$$

Trioxidul de arsen (Anhidrida arseniósă)

$$As_2\ O_3 = 198.$$

Acest corp e cunoscut încă din vechime sub numele de *arsenic* saŭ *arsenic alb*; la noĭ este cunoscut de popor sub numele de *șoriciócă*.

Pentru a prepara anhidrida arseniósă calcinăm în aer sulfoarseniurile de fer, nichel și cobalt.

Proprietăți fizice. Ea e corp solid și există în treĭ stărĭ deosebite prin proprietățile lor:

	Anhidrida sticlósă	Anhidrida porțelanósă (cristalină)	
		octaedrică	prismatică
Aspectul și forma cristalină	Amorfă și diafană	Cristalizat, octaedrĭĭ sistem cubic	Cristalizat, prisme rombice drepte
Densitatea	3,738	3,699	—
Solubilitatea în apă .	$^1/_{25}$ (în greutate).	$^1/_{80}$	—

Anhidrida arseniósă, în momentul solidificărĭĭ sale, se obține în starea sticlósă, cu timpul ea devine opacă începênd de la suprafață spre centru, sémĕnă cu porțelanul și vĕdută la microscop, este cristalizată în octaedrĭĭ regulați (fig. 120). Acéstă transformare se face cu pierdere de căldură.

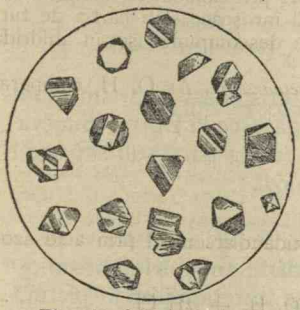


Fig. 120. Cristale de $As_2 O_3$

Cristalele octaedrice se maĭ pot obține dacă rĕcim brusc vaporiĭ anhidrideĭ saŭ dacă evaporăm saŭ rĕcim acidul arsenios disolvat în apă saŭ în acid clorhidric. In acest ultim caz depunerea cristalelor se face tot cu desvoltare de căldură și puțină lumină.

Anhidrida octaedrică se transformă în cea sticlósă consumând căldură.

Anhidrida prismatică se obține trecênd vaporiĭ de anhidridă sticlósă pe o suprafață ferbinte saŭ lăsând o soluțiune concentrată la 250° în vase închise, la 200°. Cristalele ce se obțin sub 200° sunt octaedrice, iar cele peste 200° prismatice.

Proprietăți chimice. Ea se disolvă în apă dând acidul arsenios.

Cărbunele o reduce la cald:

$$2As_2 O_3 + 3C = As_4 + 3CO_2$$

Amestecul se pune în *a* (fig. 121) iar arsenicul se sublimă în *b*.

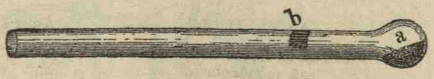


Fig. 121. Reducerea anhidrideĭ arsenióse prin carbon.

Hidrogenul născênd reduce anhidrida arseniósă transformând arsenicul în arseniură de hidrogen.

$$As_2 O_3 + 6H_2 = 2\ As\ H_3 + 3H_2 O$$

Anhidrida arseniósă este fórte otrăvitóre.

Pentoxidul de arsen. (Anhidrida arsenică).

$$As_2 O_5 = 230$$

Acest corp a fost descoperit de *Scheele*. Se obține calcinând la roșu închis acidul arsenic uscat.

E corp solid, alb, se topesce la roșu și la o temperatură mai înaltă se descompune în anhidridă arsenióșă și oxigen.

Carbonul și hidrogenul în stare născêndă lucréză asupra eĭ ca și asupra anhidrideĭ arsenióse.

E cu mult mai otrăvitóre de cât anhidrida arsenióșă.

Combinațiunile arseniculuĭ cu sulful.

Dintre combinațiunile elementelor din familia III cu sulful, cele mai însemnate și mai bine cunoscute sunt ale arseniculuĭ și ale stibiuluĭ.

Arsenicul formézĕ cu sulful mai multe combinațiunĭ, între carĭ mai însemnate sunt treĭ:

$As_2 S_2$	$As_2 S_3$	$As_2 S_5$
Bisulfura de arsen = realgarul	Trisulfura de arsen = orpimentul	Pentasulfura de arsen.

Realgarul. ($As_2 S_2$) se găsesce în natură cristalizat în prisme rombice oblice (Kapnik, Transilvania). La noĭ se găsesce la Dorna (Sucéva). Se póte prepara topind 75 părțĭ de arsen cu 32 părțĭ sulf saŭ încălzind un amestec de sulf și anhidridă arsenióșă:

$$2As_2 O_3 + 7S = 2As_2 S_2 + 3SO_2$$

Realgarul aprins arde în contact cu aerul dând anchidridă arsenióșă și bioxid de sulf. El e de colóre roșie și se întrebuințézĕ în pictură.

Orpimentul ($As_2 S_3$) se găsesce în natură cristalizat, de colóre galbenă deschisă (la Dorna, Sucéva). Se prepară tratând o soluțiune de acid arsenios cu hidrogen sulfurat:

$$2As O_3 H_3 + 3H_2 S = As_2 S_3 + 6H_2 O$$

Căutarea arseniculuĭ în cazurĭ de otrăvirĭ. Acidiĭ, oxidiĭ și sărurile arsenuluĭ sunt

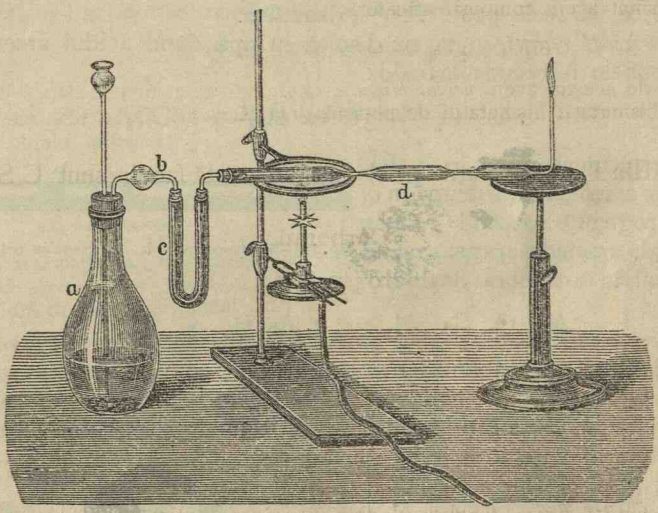


Fig. 122. Aparatul luĭ Marsh.

corpurĭ fórte otrăvitóre. In cazurĭ de otrăvire se dă ca antidot oxid de magneziŭ puțin hidratat și cu deosebire hidratul feric ($Fe_2(OH)_6$) de curând preparat. Cu acesta se formézĕ sărurĭ insolubile de arsenic, carĭ sunt date afară printr'un vomitiv.

Prezența arseniculuĭ în cazurĭ de otrăvirĭ se constată cu aparatul luĭ *Marsh* (fig. 122). Reacțiunea se basézĕ pe reducerea acidulŭĭ arsenios prin hidrogen în stare născêndă.

Pentru acésta se introduce acidul arsenios prin țéva de sticlă în aparatul de hidrogen *a*. Arseniura de hidrogen dimpreună cu hidrogenul se usucă în tubul *c* și trece prin tubul de sticlă *d*. Infierbântând acest tub (înaintea părțeĭ subțiate vom vedea că se face la drépta flacăreĭ o pată inelară negriciósă, lucie, care se póte muta prin căldură. Ea e făcută de arsenicul produs prin descompunerea arseniureĭ de hidrogen prin căldură. Dacă aprindem hidrogenul la extremitatea deschisă, și ținem în flacără o placă rece de porțelan, vom obține aceleași pete, produse prin arsenicul, ce resultă din arderea incomplectă a arseniureĭ de hidrogen. Aceste pete disolvate în acid azotic și uscate în urmă daŭ cu azotatul de argint un precipitat roșu.

Acidiĭ și oxidiĭ stibiuluĭ și aĭ bismutuluĭ.

La stibiŭ avem cam aceiași compușĭ ca la arsenic:

Acidul stibic saŭ *antimonic* $Sb O_3 H$, corespundĕtor acidulŭĭ metaarsenic, metafosforic și azotic; acesta dă sărurĭ numite *stibiațĭ* saŭ *antimoniațĭ*. Prin deshidratare dă acidul *piroantimonic* $Sb_2O_7H_4$, care dă sărurĭ numite *piroantimoniațĭ*. Intre aceștia piroantimoniatul de potasiŭ $Sb_2O_7H_2K_2$ se întrebuințézĕ ca reactiv pentru caracterizarea sărurilor de sodiŭ.

Se cunos și douĭ oxidĭ:

Trioxidul de stibiŭ Sb_2O_3 în două stărĭ: cristalizat în octaedriĭ sistemul cubic *(Senarmontita)* și în prisme rombice drepte *(valentinita)*.

Pentoxidul de stibiŭ saŭ anhidrida stibică Sb_2O_5, obținut prin oxidarea stibiuluĭ cu acid azotic.

Cu sulful avem:

Trisulfura de stibiŭ saŭ stibina Sb_2S_3 de colóre cenușie ca plumbul.

Pentasulfura de stibiŭ Sb_2S_5 de colóre roșie portocalie, se obține precipitând clorura de stibiŭ cu H_2S.

La bismut avem compușiĭ următorĭ:

Bi_2O_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4 și Bi_2O_5 (ca și la azot).

Afară de aceștia avem *acidul bismutic* $Bi O_3 H$, care e un acid slab și dă sărurĭ numite bismutațĭ: bismutatul de potasiŭ $Bi O_3 K$.

Familia IV.—Corpurile principale din acéstă familie sunt: C, Si și Sn.

Carbonul.

C = 12

Starea naturală. Carbonul există în stare nativă ca *diamant* și ca *grafit*. El e fórte răspândit în combinațiunĭ cu hidrogenul în *cărbunĭ fosilĭ* și cu oxigenul în *bioxidul de carbon*. Se găsesce în cantitate fórte mare în corpurile animalelor și plantelor; ast-fel țesutul lemnos (celuloza), care constitue 96% din lemnul uscat, conține 44—45% carbon.

Proprietățĭ fizice. Carbonul este un corp polimorf. El se prezintă

în două stări cristaline și în stare amorfă. Avem așa dar, trei varietăți de carbon, cari sunt următórele :

1. *Diamantul* este carbon pur cristalizat în sistemul cubic. Formele principale în cari se găsesce sunt: octaedrii, dodecaedrii romboidali și scalenoedrii (sistem cubic). Cristalele de diamant aŭ fórte adese-orĭ fețele și muchile lor curbate. Diamantul este de obiceiŭ incolor, maĭ rar colorat în albastru, galben saŭ negru. El se găsesce în nisipurile aluvionilor în: Indiĭ, Borneo, Brasilia, Africa de sud, Siberia și în munții Uralĭ. Densitatea luĭ variéză între 3,50 și 3,55. El este fórte refringent, rĕŭ conducĕtor de căldură și electricitate și cel maĭ dur dintre tóte corpurile din natură.

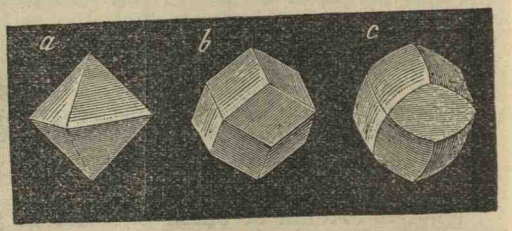
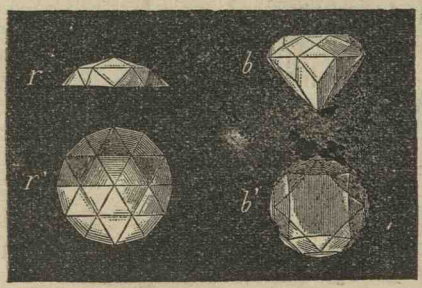


Fig. 123. Cristale de diamant.

Se deosibesc treĭ varietăți de diamant :

a) diamantul propriŭ dis, cel maĭ scump. In termen mijlociŭ 1 carat (212 mgr.) prețuesce între 300 și 400 leĭ. Greutatea celor maĭ marĭ diamante de felul acesta, ce s'aŭ lucrat până acum este următórea :

Regentul Franței = 28 gr. 8; Marele Mongol = 55 gr., diamantul Rajahuluĭ de la Matam (Borneo) = 75. gr.



Fig, 124. Diamante tăiate.

Tăerea diamantelor. Puterea sclipitóre a diamantuluĭ, se póte mări prin tăerea artificială, care pare a fi fost făcută pentru întâia óră în secolul XIV și studiată maĭ de aprópe pe la 1476 de către *Louis de Berquem* de la Bruges (Franța). Diamantele se lucréză în două felurĭ, după cum bucata întrebuințată este maĭ lată saŭ maĭ sferoidală. In cazul întâĭ fundul se face lat și fețele noĭ se fac numaĭ pe o parte (r, r'); acest mod de lucrare se numesce: tăere în *rozetă*. Dacă se fac fețe noĭ pe amêndouĕ părțile lăsând numaĭ o mică față la partea superióră (b, b'), avem tăerea în *briliant*.

a) *Bort* saŭ diamant rotund, servesce la tăerea fețelor celuĭ-l'alt.

c) *Carbonado*, găsit în bucățĭ maĭ negre, servesce la tăerea sticleĭ și la facerea perforatorilor, cu cu cari se scobesc tunelurĭ în rocele cele maĭ dure.

2. *Grafitul* se prezintă sub forma de lame hexagonale, de colóre cenușie, cu luciŭ ca ale oțeluluĭ și unsuróse la pipăit. El e bun conducĕtor de căldură și electricitate și are densitatea 2, 2. Grafitul se póte obținea disolvând cărbunele în fer. După rĕcire, disolvând ferul în acid clorhidric, ne rĕmân prisme hexagonale de grafit. El se găsesce în terenurile vechĭ, în șisturĭ de ardesie saŭ în filóne, în: Spania, Franța, Anglia și în Siberia la Iakutsk. El servesce la fabricarea creiónelor și a creuzetelor. Cu pulberea luĭ se lustruesc obiectele de fer și de tuciŭ și tiparurile la galvanoplastie.

3. *Carbonul amorf.* In stare amorfă găsim mai multe feluri de carbon:

a) Carbonul fabricat prin arderea lemnului. Pentru a-l prepara se iau ramuri de lemn verde, lungi de 60$^{c.m.}$ și se pun împrejurul a patru pari lungi bătuți în pământ, cari servesc de coș (fig. 125 și 126). Se acoper apoi cu frunde și pământ, lăsând și la partea de jos nisce mici deschideri, pentru intrarea aerului.

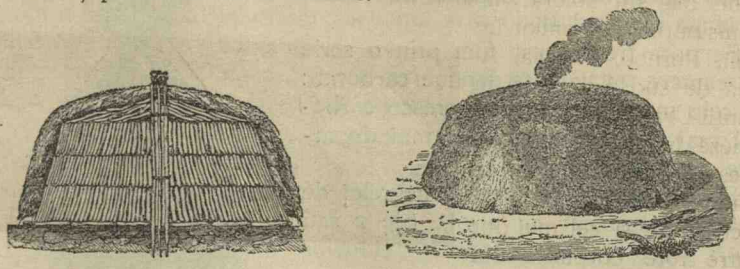


Fig. 125 și 126. Aședarea și arderea lemnelor pentru fabricarea cărbunelui.

In urmă se aprind și se lasă să ardă cât-va timp. Combustiunea fiind incomplectă, lemnul pierde apa și hidrogenul sĕŭ, iar carbonul și cenușa remân.

Carbonul de lemn se mai prepară distilând lemnele în vase de fer închise (1).

Carbonul preparat în aceste moduri cu lemne ușóre de plop, castan, teiŭ, etc., cam pe la 400°, servesce la fabricarea ierbei de pușcă. Cel preparat cu lemne mai grele (stejar, jugastru etc.) se numesce *mangal* și se întrebuințéză ca combustibil. Cel preparat la 400° conduce rĕŭ căldura și electricitatea, iar cel preparat la 1200°—1500° e bun conducĕtor de căldură și electricitate, din cauza acésta se pune în puțurile, în care se conduce paratrăsnetul.

b) Carbonul vegetal se mai obține ardênd hârtia, miezul de pâine și mai cu sémă zahărul. Cel obținut prin calcinarea zahărului în creuzete e fórte dur, sgârie sticla și e un carbon fórte curat.

Carbonul vegetal are proprietatea fórte însemnată de a absorbi gazele, mai cu sémă pe cele vătămătóre; ast-fel un volum de carbon de lemn absórbe:

90	volume	gaz amoniac
55	»	hidrogen sulfurat
35	»	bioxid de carbon
9,25	»	oxigen
7,05	»	azot
1,75	»	hidrogen.

Din acéstă causă se întrebuințéză cu succes la filtrarea apei, la desinfectarea latrinelor, etc.

(1) Vedĭ Chimia organică la acidul acetic: Aparatul pentru obținerea acidului pirolignos.

c) Carbonul din fum. Substanțele volatile și avute în carbon precum terebentinele, rășinele, etc. fiind arse incomplect într'un curent de aer, produc un fum avut în carbon fin pulverizat.

In aceste condițiĭ se formézĕ funinginea în coșurile nóstre. In industrie substanța volatilă se pune într'un vas pe focul F (fig. 127) iar pulberea de carbon se depune în camera A și pe clopotul B.

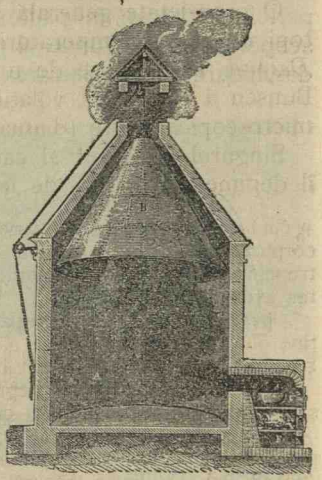


Fig. 127. Prepararea carbonuluĭ din fum.

Se póte trece acest fum prin o serie de camere, în care se depune carbonul: în cele maĭ apropiate se opresce carbonul maĭ ordinar, iar în cele maĭ depărtate carbonul maĭ fin.

El servesce la fabricarea negreleĭ de tipar și amestecat cu argilă (de 2 saŭ 3 orĭ greutatea sa) la facerea creiónelor de desemn.

Tușul se prepară în China din carbonul de fum, obținut prin arderea unor substanțe aromatice.

d) Cocul (Koaks). La distilația cărbunilor de pământ, pentru prepararea gazuluĭ (1) se obține un carbon poros, dur; lucitor, cu aspect semi-metalic numit *coc*. Acesta se maĭ póte obține ardênd incomplect cărbunĭĭ de pământ aprópe în aceleași condițiĭ ca și carbonul din lemne.

d) Carbonul din retorte. In acelaș timp cu cocul se adună la partea superióră a retortelor, în care se face distilația, un carbon dur, cu densitatea 2,3—2,7, bun conducĕtor de căldură și electricitate, numit carbon *din retorte*. El provine din descompunerea combinațiunilor de carbon și hidrogen, ce se desvoltă din cărbunĭ de pământ la temperatură înaltă; se întrebuințézĕ la facerea elementelor Bunsen și la lămpile electrice.

f) Carbonul din óse saŭ carbon animal. Oasele animalelor fiind făcute din 60% substanțe organice, pot să dea carbon prin arderea necomplectă. Acest carbon conține 88—90% fosfat de calciŭ, de care se póte separa tratându-l cu acid clorhidric, care disolvă fosfatul;

Carbonul animal are proprietatea de a decolora substanțele organice. Ast-fel, dacă amestecăm vinul roșu cu acest carbon într'o sticlă și îl filtrăm după cât-va timp, el va trece necolorat.

Din cauza acesteĭ proprietățĭ el servesce la decolorarea zaharuluĭ, siropurilor, etc. Cu el se fac și filtre pentru purificarea apeĭ.

Carbonul pur. Varietățile descrise până acum nu pot fi considerate ca *carbon pur,* din cauză că tóte, chiar și diamantul, lasă cenușe prin ardere.

(1) Vedĭ chimia organică : Gazul de iluminat.

Intre varietățile naturale mai pur este diamantul. El conține urme de substanțe străine, pe când grafitul are 1—2% din aceste corpuri.

Dintre varietățile artificiale mai curat e carbonul făcut din zahăr, care dă urme de cenușe și mai impur cocul cu 4—5% cenușe.

O proprietate generală a tuturor acestor varietăți este de a nu se topi de cât la temperaturile cele mai înalte obținute până acum. *Desprez*, servindu-se de un curent electric, produs de 500 elemente Bunsen a topit și a volatilizat carbonul și a obținut ast-fel octaedre microscopice negre (diamant).

Singurul disolvant al carbonului este ferul topit, care prin răcire îl depune sub forma de lame hexagonale (grafit).

Cărbuni fosili. Afară de varietățile descrise mai sus se mai găsesc în natură corpuri fórte avute în carbon, cari sunt considerate ca productele carbonizărei trunchiurilor de arbori înlăuntrul pământului în decursul timpului. Intre acestea avem:

Antracitul, care e dur, compact, cu aspect semi-metalic, cu densitatea 2 și conține 96—98% carbon. El se găsesce la noi în *Gorj*. Se întrebuințéză ca combustibil în cuptóre cu curent bun.

Cărbunele de pământ este negru, cu luciu semi-metalic, cu densitate între 1,16 și 1,60 și conține 60—90 % carbon.

Lignitul, de colóre cenușie saŭ négră, conține 48—56 % carbon. El se exploatéză la noi la Șotînga (Dâmbovița), Filipescĭ (Prahova) și mai există în Mehedinți (Bahna), Buzĕŭ (Săseni), Bacăŭ (Comănescĭ și Căiuț), Neamțu (Agapia, Galu și Largu), Sucéva (Baia Bogdănescĭ, Rotopănescĭ, Sasca și Șoldănescĭ).

Turba, care conține 60 % carbon. Există și la noi pe țĕrmurile Dunărei și în Basarabia.

Păcura, care conține între 80 și 84 % carbon. (Vedĭ chimia organică «Petroleul».)

Proprietăți chimice. Tóte varietățile de carbon, arse în oxigen saŭ în aer, daŭ oxid saŭ bioxid de carbon, după cantitatea de oxigen cu care se combină:

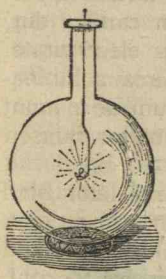


Fig. 128. Arderea carbonului în oxigen.

$$C_2 + O_2 = \underset{\text{Oxid de carbon}}{2CO}$$

$$C_2 + 2O_2 = \underset{\text{Bioxid de carbon}}{2CO_2}$$

Aceste combinațiuni se fac cu desvoltare de căldură și lumină. Cantitatea de căldură ce se desvoltă, este aceeași pentru tóte varietățile de carbon: aproximativ 96,900 calorii.

Sulful se combină cu carbonul la 1000° și dă sulfura de carbon:

$$C + S_2 = \underset{\text{Sulfura de carbon.}}{CS_2} - 12{,}600 \text{ cal.}$$

In prezența bazelor alcaline carbonul se combină cu azotul:

$$C_3 + Az_2 + 2KOH = \underset{\text{Cianura de potasiŭ.}}{2CAzK} + \underset{\text{Oxid de carbon.}}{CO} + H_2O.$$

Cu hidrogenul se combină direct sub influența descărcărilor electrice:

$C_2 + H_2 = \underset{\text{Acetilena.}}{C_2H_2}$ (vedĭ în chimia organică).

Carbonul înroșit discompune apa, se combină cu oxigenul și dă oxid de carbon și hidrogen

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Acésta se póte dovedi vîrînd un cărbune înroșit sub un clopot umplut cu apă (fig. 128).

Dacă carbonul este încălḑit la roșu închis, se produce bioxid de carbon (fig. 129) și hidrogen. Bioxidul de carbon se póte reținea de potasa disolvată în apa din cilindrul f, iar hidrogenul se adună în f.

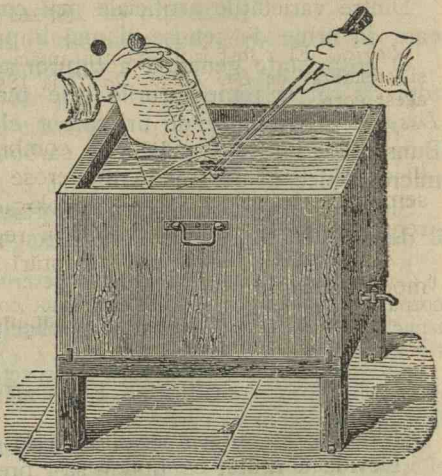


Fig. 128. Discompunerea apeĭ prin carbon roșu.

Carbonul reduce oxiḑiĭ metalicĭ la cald, producênd oxid de carbon, dacă oxidul e greŭ de redus și bioxid de carbon în cazul contrar.

$$Zn\,O + C = Zn + CO$$
$$2Cu\,O + C = Cu_2 + CO_2$$

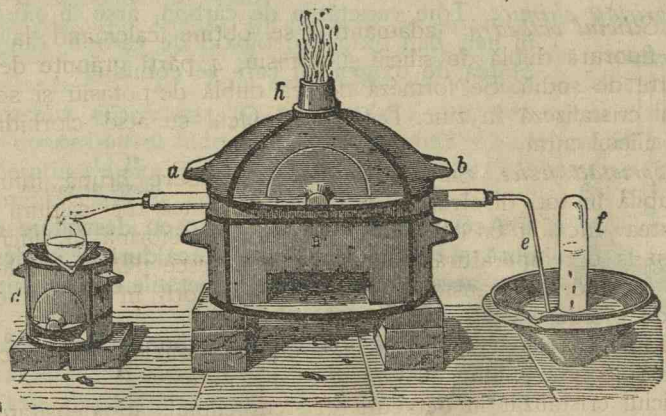


Fig. 129. Discompunerea apeĭ prin carbon înroșit.

El se combină direct la cald cu ferul, manganul etc., pentru a forma combinațiunĭ numite *carburĕ*.

Întrebuințarea. Din cauza puterei sale reducĕtóre, carbonul e fórte întrebuințat pentru prepararea fosforuluĭ, arseniculuĭ, potasiuluĭ, zinculuĭ, feruluĭ etc. Se maĭ întrebuințéză și ca desinfectant în medicină.

Siliciul

Si = 28

Istoricul. El a fost izolat pentru antâia óră de *Berzelius* la 1808 în stare amorfă și cristalizat de *S-te Claire Deville* la 1854, care deodată cu *Wöhler*, a studiat acest corp.

Starea naturală. Există în combinațiuni mai cu sémă ca oxid $Si O_2$ în *cuarț, nisip,* etc. și în numeróse săruri (silicați). El e de mare însemnătate în mineralogie și geologie; este tot atât de însemnat în regnul mineral ca și carbonul în regnul animal și vegetal.

Prepararția. Siliciul are trei stări alotropice, în care se prepară în modul următor:

Siliciul amorf se prepară calcinând fluorura dublă de siliciu și potasiu, cu potasiu:

$$Si Fl_4, 2K Fl + 2K_2 = 6K Fl + Si$$

Florura de potasiu se disolvă în apă și se separă ast-fel siliciul.

Deville a arătat că putem să-l preparăm trecênd vaporii de clorură de siliciu asupra sodiului încălțit.

$$Si Cl_4 + 2Na_2 = 4Na Cl + Si$$

b) *Siliciul grafitoid* se prepară topind într'un creuzet la 1000° aluminiu cu flourura dublă de siliciu și potasiu:

$$3(Si Fl_4, 2K Fl) + 2Al_2 = 2Al_2 Fl_6 + 6K Fl + 3Si$$

c) *Siliciul octaedric* (adamantin) se obține calcinând la roșu 3 părți fluorură dublă de siliciu și potasiu, 4 părți grăunțe de zinc și o parte de sodiu. Se formézá florura dublă de potasiu și sodiu, iar siliciul cristalizéză în zinc. Disolvând zincul cu acid clorhidric obținem siliciul curat.

Proprietăți fizice. Siliciul amorf e o pulbere brună, infuzibilă și insolubilă în toți disolvanții cunoscuți, conduce réu căldura și electricitatea. Incălțit cu clorura de sodiu se transformă în siliciu grafitoid și la o temperatură mai înaltă se topesce dând globule cristalizate (octaedrii). Transformarea siliciului amorf în cel octaedric se face cu pierdere de 8,000 calorii.

Siliciul grafitoid cristalizéză în lame hexagonale, are aspectul grafitului și conduce bine căldură și electricitatea.

Siliciul cristalizat în octaedrii (sistem cubic), are densitatea 2,40, se topesce la 1200° și séménă cu plumbul.

Proprietăți chimice. Siliciul amorf la temperatura ridicată într'un curent de oxigen se transformă în bioxid de siliciu, desvoltând 219,000 calorii. Acidul fluorhidric, clorhidric și clorul îl atacă cu ușurință. Siliciul grafitoid nu e atacat de cât de un amestec de acid fluorhidric și azotic. *Friedel* și *Ladenburg* aŭ obținut cu siliciul numeroși derivați identici cu aĭ carbonului.

Staniul (Cositorul).

Sn = 118.

Istoricul. Staniul era cunoscut încă din vechime. Cu începerea secoluluĭ al patrulea i-se dădu numele ce 'l pórtă astădĭ *(stannum.)*

Starea naturală. El se găsesce maĭ cu sémă sub forma de bioxid $Sn\ O_2$ (Casiterita) în Anglia (insulele Casiteride) și în Saxonia, India, Malacca.

Prepararția. Pentru a-l prepara se calcinéză bioxidul de staniŭ amestecat cu cărbune:

$$Sn\ O_2 + C = CO_2 + Sn.$$

Metalul se topesce și curge la partea inferióră.

Proprietățĭ fizice. Staniul este un corp alb ca argintul, se topesce la 228°. El se póte topi și într'o hârtie pusă pe o placă de metal. Prin rĕcire cristalizéză în cristale micĭ, cu densitatea 7,29. El este maleabil și ductil; s'aŭ făcut din el foĭ cu o grosime de $0^{mm.}$, 00027. Dacă 'l frecăm cu mâna dă un miros particular. Indoit fiind, produce niște pârâiturĭ din cauză că cristalele micĭ, din care este format, se frécă unele de altele.

Proprietățĭ chimice. El nu se oxidéză în contact cu aerul de cât la 200°. La temperaturĭ maĭ înalte să oxidéză repede, transformându-se în $Sn\ O_2$ și desvoltă lumină și căldură.

La roșu discompune apa dând $Sn\ O_2$ și H.

$$2H_2\ O + Sn = Sn\ O_2 + 2H_2$$

El se combină direct cu mulțĭ metaloidĭ. Cu acidul clorhidric dă biclorura de staniŭ (clorura stanósă) $Sn\ Cl_2$, iar cu clorul dă tetraclorura (clorura stanică) $Sn\ Cl_4$. Acidul azotic 'l transformă în bioxid de staniŭ și azotat de amoniŭ:

$$8Az\ O_3\ H + 5Sn = 5Sn\ O_2 + 2Az\ O_3\ (Az\ H_4) + 4Az\ O_2$$

Soluțiunile alcaline disolvă staniul dând stanațĭ solubilĭ.

$$Sn + 2K\ O\ H + H_2\ O = \underset{\text{Stanat de potasiŭ}}{Sn\ O_3\ K_2} + 2H_2$$

Intrebuințarea. El intră în compoziția bronzurilor. Ast-fel monetele de aramă sunt făcute din 95 părțĭ cupru, 4 p. staniŭ și 1 p. zinc. Cu staniŭ se spoesc vasele de bucătărie din causă că el nu e ușor atacat de acidĭ. Tinicheaua se face luând table de fer, spĕlate bine cu acidĭ și acoperindu-le cu un strat de staniŭ.

Combinațiile corpurilor din familia IV (C, Si, Sn) cu hidrogenul și cu elementele halogene.

Carbonul se combină cu hidrogenul pentru a da compuși gazoși, lichizi și solizi numiți *carbure de hidrogen* saŭ *hidrocarbure*. Acestea fiind fórte numeróse și variate, formézá dimpreună cu derivații lor *chimia carbonuluĭ (numită și chimia organică)*.

De asemenea, compușiĭ carbonuluĭ cu halogeniĭ intră tot în chimia organică, d. e. CH_4 $C Cl_4$ $C H Cl_3$

Tetrahidrura de carbon = metan — Tetraclorura de carbon — Metan triclorat = cloroform

Siliciul formézá compuși cu hidrogenul și cu halogeniĭ în tocmaĭ ca și carbonul, d. e.

$Si H_4$ — Tetrahidrura de siliciŭ. $Si Cl_4$ — Tetraclorura de siliciŭ. $Si H Cl_3$ — Cloroform silicic.

La staniŭ nu se cunosc compușiĭ cu hidrogenul, dar formézá compuși cu clorul, comparabiliĭ cu aĭ celor-l'alte.

Ast-fel avem: *tetraclorura de staniŭ* $Sn^{IV}Cl_4$ și *biclorura de staniŭ* $Sn^{II}Cl_2$.

Biclorura este corp solid, cristalizat în octaedriĭ oblicĭ cu baza rombică.

Ea se prepară disolvând staniul în acid clorhidric:

$$2H Cl + Sn = Sn Cl_2 + H_2$$

Tetraclorura este corp lichid, fumegător, cu densitatea 2,28. Ea ferbe la 120° și se numesce licórea fumegătóre a luĭ *Libavius*.

Pentru a o prepara trecem clor uscat asupra staniuluĭ topit.

Acest corp se hidratézá cu mare ușurință, transformându-se în acid stanic. Aruncând câte-va picăturĭ de apă într'un vas cu tetraclorura de staniŭ, se produce o sfârâitură întocmaĭ ca în casul când am pune un fer înroșit. Dacă turnăm câte-va picăturĭ dintr'un amestec de biclorură și tetraclorură de staniŭ într'o sare de aur, obținem o pulbere de colóre violetă, numită *pulberea luĭ Cassiŭ*, care se întrebuințézá pentru a auri porțelanul.

Combinațiunile corpurilor din familia IV cu O și cu O și H

Corpurile din acéstă familie, avênd o valență pereche, pot să se combine cu 2, 4 saŭ maĭ mulțĭ oxidriliĭ întocmaĭ ca și cele din familia a II-a.

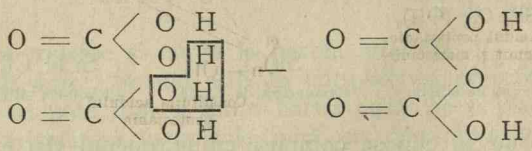
Hidrații acestor corpuri sunt acizi. Ei pot să piardă hidrogenul lor în parte sau în total pentru a da nascere la acizi mai puțin avuți în H sau la oxizi.

Ast-fel pentru carbon vom avea:

	Intâia deshidratare	A deua deshidratare
$C^{II}(OH)_2$	$C^{II}O$	—
	Oxid de carbon	
$C^{IV}(OH)_4$	$CO(OH)_2$	CO_2
Thetrahidratul de carbon = Acidul orto-carbonic	Acidul carbonic	Bioxidul de carbon = anhidrida carbonică

Dintre aceștia se cunosc numai cei numiți.

Deshidratarea se póte face și între două molecule ale unui acid óre-care:

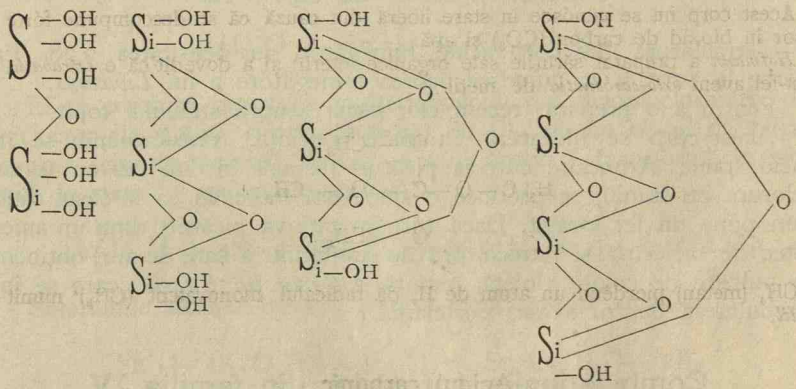


2 mol. acid carbonic — Acidul dicarbonic = sesquicarbonic.

La siliciu se cunosc următorii compuși:

$Si(OH)_4$	$SiO(OH)_2$	SiO_2
Acidul ortosilicic	Acidul silicic	Bioxid de siliciu.

Se mai cunosc și următorii acizi superiori:



$Si_2O(OH)_6$	$Si_3O_4(OH)_4$	$Si_3O_5(OH)_2$	$Si_4O_7(OH)_2$
Acidul disilicic	A doua anhidridă a ac. trisilicic	A treia anhidridă a ac. trisilicic	A șéptea anhidridă a ac. pentasilicic

Acești acizi rezultă din deshidratarea a două, trei, patru și mai multe molecule de acid silicic. Ei se numesc *acizi polisilicici*.

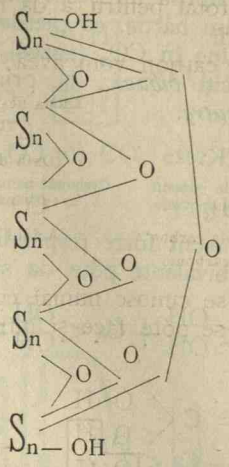
La staniŭ avem următoriĭ acidĭ și oxidĭ:

Sn O
Oxidul de staniŭ

Sn O_2
Bioxidul de staniŭ
= Anhidrida stanică

Sn O $(OH)_2$
Acidul stanic

Sn_5 O_{10} $(OH)_2$
Acidul pentastanic
numit și metastanic



Constituția acidului pentastanic

Hidrațiĭ staniuluĭ, ca și aĭ bismutuluĭ din familia precedentă, aŭ și proprietățĭ bazice.

Compușiĭ carbonuluĭ.

Acidul Orto-carbonic

$C(OH)_4$

Acest corp nu se cunósce în stare liberă din cauză că se descompune fórte ușor în bioxid de carbon (CO_2) și apă.

Hofmann a preparat sărurile sale organice (eteriĭ) și a dovedit că e *tetrabazic*. Ast-fel avem *orto-carbonatul* de metil :

$$H_3C-O-C(-O-CH_3)_3$$

CH_4 (metan) pierdênd un atom de H, dă radicalul monovalent $(CH_3)^I$ numit *metil*.

Acidul carbonic.

$$CO(OH)_2 = CO_3H_2.$$

El se prepară disolvând bioxidul de carbon în apă, cu deosebire sub presiune. Voind a-l izola, se discompune în CO_2 și H_2O.

Soluțiunea sa apósă înroșesce puțin hârtia de turnesol și are gust acru. Dacă uscăm hârtia, ea pierde colórea roșie, din cauză că acidul se discompune în CO_2 (gazos) și H_2O, care se evaporéză.

El este un acid *bibazic*, dă, prin urmare, două feluri de săruri: *monoacide* și *neutre*.

$CO_3\,HK$	$CO_3\,K_2$	$CO_3\,Ca$
Carbonat acid de potasiŭ =carbonat monopotasic	Carbonat neutru de potasiŭ = carbonat bipotasic	Carbonat de calciŭ.

Aceste săruri sunt fórte respândite în natură.

Cu metalele bivalente póte da și săruri *acide* în modul următor:

$$O=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}+Ca<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}=O=C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Ca+H_2O$$

Carbonat neutru de calciŭ.

$$\left.\begin{matrix}O=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\\O=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{matrix}\right\}+Ca<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}=\left.\begin{matrix}O=C<\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\>Ca+H_2O\\O=C<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\end{matrix}\right.$$

Acidul carbonic 2 molecule — Hidrat de calciŭ. — Carbonat biacid de calciŭ. = bicarbonat de calciŭ.

Acidul carbonic póte da și *săruri bazice* cu metalele bivalente prin faptul că mai póte rămâne neînlocuit hidrogen din oxidrilul bazic.

$$O=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}+2Cu<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}=O\,C<\begin{matrix}O-Cu-OH\\O-Cu-OH\end{matrix}+2H_2O$$

Carbonatul bibazic de cupru = malachita.

Oxidul de carbon.

$$CO = 28.$$

Istoricul. Acest corp a fost descoperit de *Priestley* la 1799.

Compoziția sa a fost stabilită de *Cruikshank la 1802*. Proprietățile sale aŭ fost mai bine studiate de *Clement* și *Desormes*.

Preparația. El se prepară ardênd carbonul într'o cantitate mică de O:

$$C_2 + O_2 = 2CO$$

saŭ reducênd prin C bioxidul de carbon și unii oxiḑi metalici, la roșu:

$$CO_2 + C = 2CO$$
$$Zn\,O + C = CO + Zn.$$

Se mai póte face acéstă reducere a bioxiduluĭ de carbon saŭ a carbonaților, încălḑindu-i cu pulbere de zinc.

$$CO_2 + Zn = Zn\,O + CO$$
$$CO_3Ca + Zn = Ca\,O + Zn\,O + CO.$$

In laborator se prepară deshidratând acidul oxalic prin acid sulfuric:

$$\begin{matrix} O=C-OH \\ | \\ O=C-OH \end{matrix} = \begin{matrix} O=C-O\boxed{H} \\ | \\ \boxed{O=C}-\boxed{OH} \end{matrix} = CO_2 + CO + H_2O.$$

Reacțiunea se face în vasul (fig. 130), CO_2 este reținut în vasele

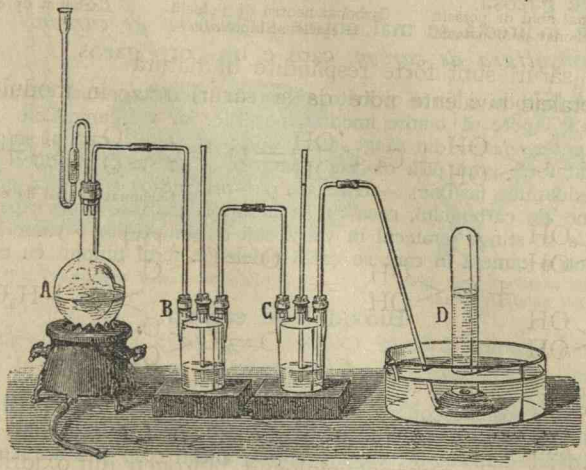


Fig. 130. Prepararea oxidului de carbon.

B și C, în care se pune hidrat de calciŭ ($Ca(OH)_2$) saŭ de potasiŭ (KOH), iar CO trece și póte fi cules în cilindrul D.

Oxidul de carbon pur se prepară discompunênd *ferocianura de potasiŭ* prin acid sulfuric (veḑĭ cianurile metalice în chimia organică).

Proprietățĭ fizice. El e un gaz fără colóre, fără gust și fără miros. Densitatea luĭ este 0,968 (ca a azotuluĭ), este prin urmare de 14 orĭ maĭ greŭ de cât hidrogenul. 1 Litru de acest gaz cântăresce 1 gr. 250. *Cailletet*, comprimându-l în aparatul sĕŭ la 30 atmosfere la — 290°, l'a lichefăcut prin detentă.

Proprietățĭ chimice. El e corp gazos neutru, (adică nu e nicĭ acid nicĭ bază) și se formézā cu desvoltare de căldură:

$$C + O = CO + 28{,}500 \text{ cal.}$$

Căldura 'l discompune în C și O (la temperaturĭ înalte).

Acidul cromic 'l oxidézā la temperatura ordinară transformându-l în CO_2.

El arde cu flacără albăstruie în contact cu aerul, dând CO_2.

$$CO + O = CO_2 + 68{,}370 \text{ cal.}$$

Amestecul de CO și O, saŭ aer, explodézā când producem o scânteie electrică într'însul saŭ 'l apropiem de un corp aprins.

La sóre se combină cu Cl pentru a da *clorura de carbonil:*

$$CO + Cl_2 = CO\,Cl_2 + 4{,}300 \text{ cal.}$$

Clorura de carbonil = Oxiclorura de carbon

Clorura de carbonil se maĭ numesce și *gaz fosgen.* Ea a fost preparată de Davy. Este lichidă, fierbe la 8°, așa dar la temperatura ordinară e gazósă.

Pe cale indirectă se maĭ obține și *sulfura de carbonil* COS, numită și *oxisulfura de carbon*, care e un corp gazos.

Oxidul de carbon e fórte otrăvitor. Respirat fiind împreună cu aerul, în cantitate de 2 % póte să omóre imediat pasĕrile, iar 3% animalele marĭ. El se combină cu *hemoglobina* din sânge, dând compuși stabilĭ, carĭ nu se pot descompune de cât fórte greŭ prin oxigen. Din causa acésta el produce mórte prin lipsa de oxidațiune (asfixie). — Este așa dar primejdios a respira productele de combustiune ale carbonuluĭ, ceea ce se întâmplă dacă se pune capacul la sobe înainte de a se stinge jeratecul în vatră saŭ dacă încălḑim o cameră cu jeratec, orĭ stăm într'o cameră în care se calcă rufele cu ferul umplut cu cărbunĭ.

Bioxidul de carbon.

$$CO_2 = 44$$

Istoricul. El a fost descoperit de *Van Helmont* la 1648, care l'a numit *gaz silvestru. Black* și *Priesteley* aŭ studiat proprietățile principale ale luĭ, iar *Lavoisier* la 1776, arḑând diamant în oxigen, obținu acest corp și arată compoșițiunea luĭ. La 1840 *Dumas* și *Stas* îĭ făcură analisa exactă.

Starea naturală. Bioxidul de carbon este fórte răspândit în natură. Ast-fel se găsesce în atmosferă, în apă și în pământ. Presența luĭ se datoresce vulcanilor, respirațiuneĭ animalelor, fermentațiilor și combustiunilor. Cantitatea ce o găsim în atmosferă variază în raport invers cu înălțimea.

Ast-fel la

Clermont-Ferrand (înălțime = 395 m.) . .	31,5	vol. CO_2	în	100.000	vol.	aer.
Piscul Puy-de-Dôme « = 1,466 «) . .	20,3	«	«	«	«	«
« Sancy . . . « = 1,884 «) . .	17,2	«	«	«	«	«

In orașe cantitatea este cu mult maĭ mare, ea póte să ajungă până la 35 saŭ chiar 40 în 100,000 vol. aer.

In sălile de teatre, rĕŭ ventilate, proporția póte merge până la 5 saŭ chiar 10 la mie; în condițiile acestea produce durere de cap, grĕță și leșinurĭ.

Fie-care om produce în 24 ore 1 Kgr. de CO_2, ceea-ce ar face 2 milióne de tone pe ḑi, de la toți ómeniĭ și animalele de pe suprafața pământuluĭ.

Numaĭ în Europa, arḑându-se pe fie-care an 150 milióne tone de cărbunĭ de pământ, se desvoltă 350 milióne tone CO_2, ceea-ce ar face pentru tot pământul 3000 milióne tone CO_2 pe an. Acéstă enormă cantitate este transformată de plante în țesut vegetal și oxigen liber, care se redă atmosfereĭ sub formă de ozon.

Preparația. El se prepară prin descompunerea carbonaților cu acidul clorhidric sau sulfuric:

$$CO_3\,Ca + 2H\,Cl = CO_2 + Ca\,Cl_2 + H_2\,O,$$

Aparatul, în care se face acéstă preparație este identic cu acela care ne-a servit la prepararea hidrogenuluĭ (fig. 131).

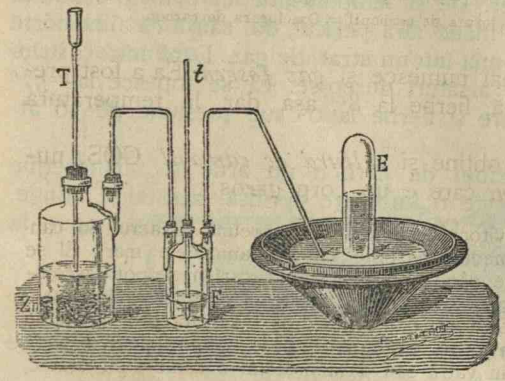


Fig. 130. Prepararea bioxiduluĭ de carbon.

Fig. 131. Turnarea bioxiduluĭ de carbon dintr'un vas în altul.

Proprietăți fizice. El e un gaz incolor și fără miros. Densitatea luĭ e 1,529 la 0°, un litru de acest gaz cântăresce 1,977, este prin urmare, de una și jumătate orĭ maĭ greŭ de cât aerul și de 22 orĭ maĭ greŭ de cât hidrogenul. Din cauza acésta el póte fi turnat dintr'un vas în altul întocmaĭ ca un lichid (fig. 131). Un litru de apă la 0° disolvă 1 L. 797 de CO_2. Ast-fel se face apa gazósă (sifónele) disolvând un volum de CO_2 de 5 orĭ maĭ mare de cât volumul apeĭ la presiunea de 6 atmosfere.

El a fost lichefăcut de *Faraday*.

In aparatul luĭ *Cailletet* se licheface la 0° și 38,5 atmosfere saŭ la presiunile și temperaturile următóre:

Atmosfere	Temperatură
1,2	—78°
11	—40°
38,5	0°
45	+10°
56	+20
73,6	+30°,9

In industrie se prepară astădĭ cantități marĭ de bioxid de carbon lichid în aparatul luĭ *Natterer* și al luĭ *Cailletet* (modificație specială).

Bioxidul de carbon lichid este incolor, cu densitatea 0,928, la 0° coeficientul luĭ de dilatație este fórte mare; ast-fel dela —20° până la +30° 'și măresce volumul cu jumătate din cel care l'a avut la început. Evaporându-se la presiunea și temperatura ordinară, temperatura luĭ scade până la —78°, iar în vid până la —97°. In casul acesta el se solidifică transformându-se într'un corp alb ca zăpada.

Dacă 'l amestecăm cu eter și 'l evaporăm repede în vid, tempe-

ratura luĭ scade la —140° și se transformă într'un corp cristalin, ca ghiața. Bioxidul de carbon solid e rĕŭ conducĕtor de căldură și se evaporéză fórte încet în aer. De și temperatura luĭ e fórte scădută, putem totuși să-l ținem în mână fără pericol, din cauză că fiind fórte volatil, e învelit în tot-d'a-una într'un strat de gaz. Dacă însă 'l strîngem între degete, produce arsăturĭ dureróse. El se topesce la—57° sub presiune de 5 atmosfere și fierbe la 0° sub presiune de 36 atmosfere.

Proprietățĭ chimice. Bioxidul de carbon nu arde și nu întreține arderea. Dacă 'l turnăm peste o lumînare aprinsă, acésta se stinge.

Corpurile combustibile ca H, Ph, C, Si și Bo 'l descompun la cald luându-ĭ jumătate din oxigenul sĕŭ.

Ast-fel $C + CO_2 = 2CO.$

Bioxidul de carbon se prepară în F (fig. 134), se spală în L, trece

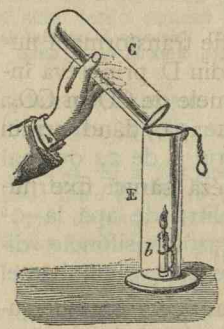


Fig. 133. Stingerea uneĭ lumînărĭ aprinse prin CO_2.

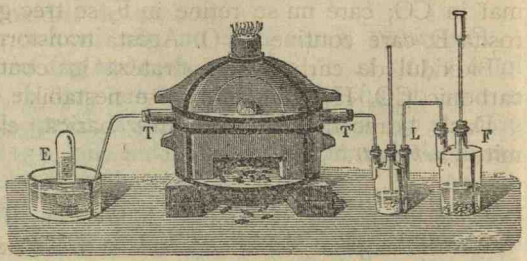


Fig. 134 Reducerea CO_2 prin C.

prin țéva TT', în care se afla carbon încălțit la roșu, se descompune și oxidul de carbon ce rezultă, se culege în E sub apă.

Potasiul în aceleași condițiĭ 'ĭ ia tot oxigenul și lasă carbonul liber:

$$CO_2 + 2K_2 = \underset{\text{Oxid de potaciŭ.}}{2K_2O} + C$$

Căldura descompune bioxidul de carbon în O și CO.

Bioxidul de carbon e un compus exotermic:

$$C + O_2 = CO_2 + 96{,}900 \text{ cal.}$$
$$CO + O = CO_2 + 68{,}370 \text{ »}$$

Sinteza luĭ a fost fácută la 1840 de *Dumas* și *Stas*.

Acésta se face în aparatul (fig. 135). Oxigenul din vasul B este alungat printr'un curent de apă și trece în tuburile CD, în carĭ se usucă perfect pe piatra ponce cu acid sulfuric. Din acestea trece în țéva din cuptorul D, în care s'a pus un diamant cântărit. Bioxidul de

carbon format se reține în tuburile F pline cu potasă, carĭ se cântăresc înainte și după experiență. Greutatea carbonuluĭ (diamantuluĭ) consumat, scădută din greutatea bioxiduluĭ de carbon ce s'a format, ne arată cantitatea de oxigen, ce s'a întrebuințat la facerea bioxiduluĭ de carbon.

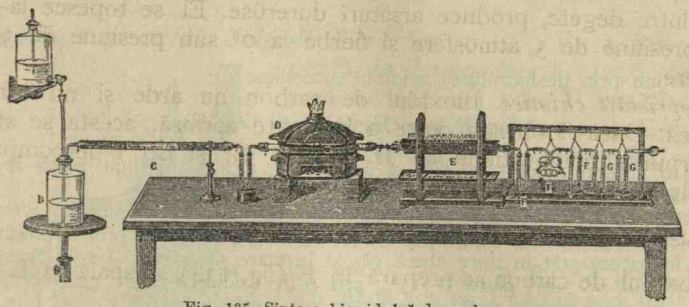


Fig. 135. Sinteza bioxiduluĭ de carbon.

De óre-ce e posibil ca o parte din carbon să fie transformată numaĭ în CO, care nu se reține în F, se trec gazele din D prin țéva înroșită E, care conține Cu O. Acésta transformă urmele de CO în CO_2.

Bioxidul de carbon se hidratéză în contact cu apa, dând acidul carbonic $CO_3 H_2$ care este fórte nestabil.

Dacă 'l trecem întro soluțiune bazică, el formézĕ sărurĭ fixe numite *carbonațĭ*.

$$CO_2 + Ca (OH)_2 = CO_3 Ca + H_2 O.$$

Acésta se póte dovedi făcênd să trécă un curent de CO_2 saŭ suflând în acest caz bioxidul de carbon expirat din plămânĭ printr'un tub de sticlă într'o soluțiune limpede de hidrat de calciŭ. Se obține imediat un precipitat alb de carbonat de calciŭ.

Intrebuințarea. El se întrebuințéză la facerea apeĭ gazóse (sifon, apă de Seltz artificială), la fabricarea șampanieĭ, la scóterea varuluĭ din zahăr (la fabricarea zaharuluĭ), la producerea temperaturilor scădute, etc. Póte produce mórtea omuluĭ și a animalelor marĭ când ocupă cel puțin 30% din volumul aeruluĭ.

Compușiĭ siliciuluĭ.

Acidul ortosilicic.

$$Si (OH)_4$$

El se obține tratând silicatul de potasiŭ (sticla solubilă) cu acid clorhidric :

$$Si O_4 K_4 + 4H Cl = Si O_4 H_4 + 4 K Cl.$$

El e un corp gelatinos, puțin solubil în apă. Dacă 'l uscăm la aer se deshidratéză și se transformă în acidul *Silicic ordinar*.

El este un acid *tetrabazic* ca și acidul ortocarbonic. Între sărurile luĭ, carĭ se găsesc în natură avem ca exemplu: *Peridotul*=$Si\ O_4\ Mg_2$.

Acidul sicilic (ordinar)

$$Si\ O\ (OH)_2$$

Se obține prin deshidratarea acidului ortosilicic:

$$Si\ (OH)_4 = H_2\ O + Si\ O\ (OH)_2$$

Este o pulbere amorfă, se disolvă în hidrațiĭ alcalinĭ maĭ cu sémă la cald, dând sărurĭ.

El e un acid *bibazic*, ca și acidul carbonic. Sărurile luĭ se numesc *silicațĭ*.

Acest acid precum și acițiĭ polisilicicĭ carĭ rezultă din el prin deshidratare, există în natură atât în stare liberă cât și în stare de sărurĭ. Ast-fel *jaspul*, *calcedoniile*, *opalurile*, carĭ pierd 5—15% apă prin calcinare, sunt acițĭ de acéstă natură, pe când silicațiĭ sunt sărurile lor.

Bioxidul de siliciu *(anhidrida silicică)*.

$$Si\ O_2$$

Este un corp de o mare importanță în mineralogie și geologie. El e fórte răspândit în natură. Ast-fel tóte varietățile de cuarț sunt $Si\ O_2$ cristalizat și colorat prin diferițĭ oxițĭ metalicĭ saŭ prin materiĭ bituminóse.

El există cristalizat și amorf.

In stare cristalizată se găsesce în prisme hexagonale cu bazele înlocuite prin piramide, cu densitatea 2,64. La suflătorul cu oxigen și hidrogen se topesce și se póte întinde ca sticla.

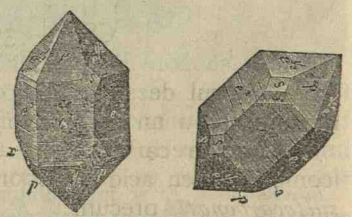


Fig. 136. Cristale de $Si\ O_2$.

Bioxidul de siliciŭ amorf se obține prin calcinarea acidului silicic. El e alb, pulverulent, cu densitatea 2, 3.

Dacă topim bioxidul de siliciŭ cu carbonat de potasiŭ și sodiŭ (1 : 4) se desvoltă CO_2 și se formézĭ silicat de potasiu și sodiŭ. Acidul fluorhidric îl atacă producênd fluorura de siliciŭ $Si\ Fl_4$.

$$Si\ O_2 + 4H\ Fl = Si\ Fl_4 + 2H_2O$$

Clorul în prezența carbonuluĭ înroșit îl descompune:

$$Si\ O_2 + C + 2Cl_2 = CO_2 + Si\ Cl_4$$

Clorura de siliciŭ.

Potasiul, sodiul, magneziul și aluminiul, îl descompun, luându-ĭ oxigenul și lăsând liber siliciul.

Acidul hidrofluosilicic. $Si\,Fl_6\,H_2$, a fost descoperit de *Scheele*. Se prepară încălḑind într'un vas de sticlă $Ca\,Fl_2$, $Si\,O_2$ și $SO_4\,H_2$:

$$3Ca\,Fl_2 + Si\,O_2 + 3SO_4\,H_2 = 3SO_4\,Ca + Si\,Fl_6\,H_2 + 2H_2\,O.$$

Acest acid e solubil în apă și dă săruri numite *fluosilicați*.

Compușii cu sulful. Sulfura de carbon $= CS_2$. Ea a fost descoperită de *Lampadius* la 1796. Se prepară introducênd prin T bucăți de sulf peste carbonul înroșit în retorta C (fig. 137). Sulfura de carbon, ce se formézĕ, se condenséză în vasul *R*.

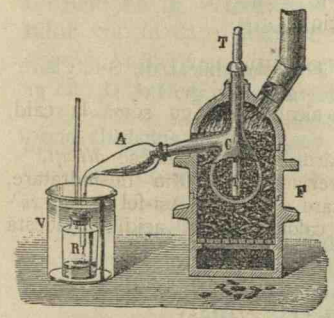


Fig. 137. Prepararea sulfureĭ de carbon.

Ea e corp lichid, volatil, cu miros urît de varză stricată, cu densitatea 1,293. Ea fierbe la 45° și nu s'a putut solidifica până acuma. Fiind evaporată repede, temperatura eĭ scade până la — 60°.

Ea se formézĕ cu absorbire de căldură, este prin urmare, un compus endotermic:

$$C\ (diamant) + S_2 = CS_2 - 9{,}200\ calorii$$
$$C\ (amorf) + S_2 = CS_2 - 6{,}200\ »$$

Lichide.

Sulfura de carbon fiind aprinsă arde cu o flacără albastră:

$$CS_2 + 3O_2 = 2SO_2 + CO_2.$$

Amestecul de sulfură de carbon și oxigen, saŭ aer, face explozie în contact cu un corp aprins.

Sulfura de carbon este anhidrida *acidului sulfocarbonic*, CS_3H_2 (comparabil cu acidul carbonic) cu carĭ se pot obținea săruri numite *sulfocarbonați*, precum:

$$S = C < \begin{matrix} SK \\ SK \end{matrix}$$

Sulfocarbonatul de potasiŭ.

Familia a V. — Acéstă familie coprinde un singur element: borul. El e unul dintre puținele corpuri cu valența fixă $= 3$, în tóte combinațiunile sale.

Borul.

$Bo = 10{,}9$

Istoricul. El a fost descoperit de *Gay-Lussac* și *Thénard* în Franța și *Davy* în Anglia la 1808. *Wöhler* și *Deville* aŭ obținut borul cristalizat. *Dumas* la 1840 a arătat apropierea ce există între C, Si și Bo.

Starea naturală. Există în natură sub forma de acid boric, borat de calciŭ și borat de sodiŭ.

Preparația. El se obține reducênd prin potasiŭ saŭ sodiŭ anhidrida borică. Când metalul redus găsesce un disolvant, cristalizéză. El se prezintă în douĕ stărĭ: *amorf* și *cristalizat.*

a) Borul amorf, se obține topind într'un creuzet de platină:

$$4Bo_2\,O_3 + 3K_2 = 6Bo\,O_2\,K + Bo_2$$

Anhidrida borică — Metaborat de potasiŭ

Acest procedeŭ al luĭ Gay-Lussac și Thénard a fost modificat de S-te Claire Deville și Wöhler, carĭ aŭ topit într'un creuset de tuciŭ 100 gr. $Bo_2\,O_3$, 60 gr. sodiŭ, peste care se pune, ca topitor, 50 gr. clorură de sodiŭ.

b) Borul cristalizat s'a obținut încălḑind 4 — 5 ore, 10 părțĭ anhidridă borică cu 8 părțĭ aluminiŭ la 1500°.

$$2Bo_2\,O_3 + Al_2 = Bo_2 + \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ Bo - O - Al \\ \diagdown O \diagup \quad | \\ \diagup O \diagdown \quad | \\ Bo - O - Al \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

Borat de aluminiŭ $=(Bo\,O_3)_2\,Al_2^{VI}$

Borul rĕmâne disolvat în aluminiŭ, de care este separat prin aciḑĭ, carĭ disolvă aluminiul.

Proprietățĭ fizice. Borul amorf este o pulbere verḑue, care înegresce degetele, e rĕŭ conducĕtor de electricitate, fuzibil numaĭ la temperaturĭ înalte. Borul cristalizat în sistemul hexagonal este incolor, transparent, infuzibil la temperatura cuptórelor, se înmóie ca carbonul sub acțiunea curentuluĭ uneĭ pile puternice. Se pare însă că borul cristalizat e o combinațiune cu aluminiŭ.

Proprietățĭ chimice. Borul amorf arde la aer transformându-se în $Bo_2\,O_3$, pe când cel cristalizat arde incomplect chiar la temperaturĭ fórte înalte. La temperatură înaltă el descompune apa:

$$Bo_2 + 3H_2\,O = Bo_2\,O_3 + 3H_2$$

La o temperatură ceva maĭ ridicată descompune bioxidul de azot și amoniacul pentru a da azotura de bor (Bo Az).

$$3Az_2\,O_2 + 5Bo_2 = 6Bo\,Az + 2Bo_2\,O_3$$

iar cu amoniacul:

$$2Az\,H_3 + Bo_2 = 2Bo\,Az + 3H_2.$$

Clorul și bromul se combină direct cu borul la roșu, dând compușiĭ: $Bo\,Cl_3$, $Bo\,Br_3$.

Cu S și cu $H_2\,S$ se comportă ca și cu O și $H_2\,O$.

Acidul boric.

$Bo(OH)_3 = 70$.

El a fost descoperit de *Homberg* la 1702.

Starea naturală. Există ca borat de sodiŭ (borax) într'un mare numĕr de lacurĭ și isvóre minerale în: Indiĭ, Tibet, Ceylan, apele termale de la Wiesbaden, Vichy, Cozla (Piatra), etc. Craterele vulcanilor conțin câte odată cristale de acid boric. Gazele eșite din *fumarole* și *suffioni* (Toscana) conțin acid boric.

Extracțiunea. Gazele și vaporiĭ de apă ce es din suffioni sunt disolvate în apa din basinurile făcute pentru acest scop (lagoni). Apele acestea sunt evaporate pe nisce table marĭ de plumb, carĭ fiind puțin înclinate, conduc apele concentrându-le într'o căldare. In acésta se depune acidul boric.

Proprietăți fizice. Acidul boric se presintă în foițe albe, sidefóse, unsuróse la pipăit, cu gust slab acid. Densitatea luĭ e 1,48. El se disolvă în 25 părți de apă la 14°.

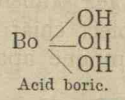
Proprietăți chimice. Soluțiunile de acid boric daŭ o colóre roșietică slabă hârtieĭ de turnesol.

Acidul boric disolvat în alcool face ca acesta să ardă cu flacără verde.

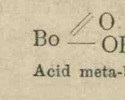
La cald acidul boric (prin urmare anhidrida borică) amestecat cu cărbune e atacat de clor, sulf și azot.

$$Bo_2\ O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2Bo\ Cl_3 + 3CO$$
$$Bo_2\ O_3 + 3C + Az_2 = 2Bo\ Az + 3CO$$

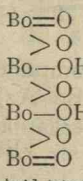
Incălțind acidul boric la 100°, el perde o moleculă de apă și dă *acidul metaboric*, iar la 140° dă *acidul tetraboric*, care se găsesce în natură, ca sare de sodiŭ ($Bo_4\ O_7\ Na_2$ = *borax*.) La temperatură și mai înaltă dă *anhidrida borică* cu densitatea 1,83.



Acid boric.



Acid meta-boric



Acid tetraboric

Anhidrida borică.

Acești acizĭ daŭ sărurĭ numite *boraț*ĭ, *metaboraț*ĭ și *tetraboraț*ĭ.

Intrebuințări. El se întrebuințéză pentru fabricarea smalțurilor; ast-fel cu borosilicatul de plumb se acoper obiectele de faianță.

Fitilurile de la lumînărĭ de stearină sunt muiate într'un amestec de acid boric și acid sulfuric, pentru ca să se îndoiască în afară în momentul arderei și ast-fel să ardă complect. El e un antiseptic puternic; în cantitate de una la mie împedecă fermentația lapteluĭ. Din cauza acesteĭ proprietăți se întrebuințéză în medicină.

Grupul III. (Metale)

Familia I, a) Li, Na, K, Rb, Cs (metale alcaline)
b) Ag.

Metale alcaline. Considerațiuni generale. Caracterele generale ale corpurilor din acéstă familie sunt rezumate în următorul tabel:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Greutatea atomică	7	23	39	85	133
Densitatea	0,59	0,97	0,86	1,52	1,85
Volumul atomic	11,9	23,7	45,4	56,1	71,7
Temperatura topireĭ . . .	180°	95°,6	62°,5	38°,5	26°,5

Se numesce *volum atomic* raportul între greutatea atomică și densitate, d. e. $\frac{7}{0,59} = 11,9$ = volumul atomic al litiuluĭ, $\frac{132}{1,85} = 71,7$ = volumul atomic al cesiuluĭ.

Din acest tabel se vede că în raport cu cresecrea greutățeĭ atomice cresce densitatea lor și volumul atomic (care rezultă din raportul dintre aceste două). Temperatura topireĭ descresce cu cresecrea greutățeĭ atomice: ast-fel pe când rubidiul distilă la roșu, litiul se volatizéză fórte cu greŭ.

Aceste corpurĭ sunt în general monovalente în combinațiunile lor și comparându-le cu corpurile din grup II familia I (Fl, Cl, Br, I) observăm următórele:

−					+				
I	Br	Cl	Fl	H	Li	Na	K	Rb	Cs
127	80	35,5	19	1	7	23	39	85	132,7

Cele 4 d'întâĭ sunt electronegative în combinațiile lor pe când ultimele 5 sunt electropozitive.

Primele 4 (halogenii) se pot combina cu cele-l'alte 5 pentru a da sărurĭ.

La cele 4 electronegative energia de combinațiune este cu atât maĭ mică cu cât greutatea atomică e maĭ mare.

La metalele alcaline din contra energia cresce cu greutatea atomică.

Halogeniĭ combinându-se cu oxidriliĭ (vedĭ pag 68) daŭ acidĭ cu atât maĭ stabilĭ cu cât greutatea lor atomică e maĭ mare; ast-fel acidul iodic este maĭ stabil de cât acidul cloric.

Metalele alcaline, combinându-se cu oxidrilul dau nascere la baze, cari sunt cu atât mai stabile, mai puternice și mai solubile cu cât greutatea atomică e mai mare; ast-fel hidratul sodiului este mai bazic, mai solubil și mai stabil de cât al litiului, cel de potasiu se află în acelaș raport de superioritate față cu cel de sodiu, etc.

Acéstă tendință către bazicitate a elementelor, cu crescerea greutăței atomice, am vĕdut'o și la corpurile din familia III și IV; ast-fel pe când azotul, fosforul, carbonul, siliciul, etc, cari aŭ greutăți atomice micĭ dau hidrați acidĭ; bismutul, staniul, etc., cari aŭ greutăți atomice mai marĭ, dau hidrați cu caractere bazice destul de evidente.

Metalele alcaline descompun apa la temperatura ordinară cu energie cu atât mai mare, cu cât greutatea lor atomică este mai mare. Hidrațiĭ formați în acest mod se numesc *alcalĭ*, de unde și numele lor *metale alcaline*.

Aceștia sunt fórte stabilĭ și nu pot fi discompușĭ prin căldură.

Energia de combinație a metalelor alcaline cresce în general cu greutatea atomică. Numaĭ *Li* face óre-care escepțiunĭ de la acésta regulă. Acésta se vede din următórele date termo-chimice:

Li, Cl	= 93,800 cal.		—
Na, Cl	= 97,700 »	Na, O, H	= 102,000 cal.
K, Cl	= 105,600 »	K, O, H	= 103,900 »
	—		—
Li, Cl (disolv.)	= 102,200 »	Li, O, H (disolv.)	= 117,400 »
Na, Cl »	= 91,500 »	Na, O, H »	= 111,800 »
K, Cl »	= 101,100 »	K, O, H »	= 116,400 »

Tot din aceste date se póte vedea că fie-care dintre ele descompune apa, de óre-ce căldura de formațiune a hidraților lor e cu mult mai mare de cât a apeĭ (68,600 calorii) deci hidrațiĭ lor sunt cu mult mai stabilĭ de cât apa.

Din studiul proprietăților particulare ale acestor corpurĭ mai resultă, că litiul și natriul aŭ mai multe asemĕnărĭ între dînșiĭ tot așa și potasiul cu rubidiul și cesiul. Deosebirea între aceste douĕ micĭ grupurĭ se observă și în sărurile lor; ast-fel carbonațiĭ de litiŭ și sodiŭ sunt cu mult mai stabilĭ de cât carbonațiĭ de potasiŭ, rubidiu și cesiŭ, cari sunt *deliquescenți* (adecă atrag umedéla din aer și se disolvă în ea); tot ast-fel *tartrațiĭ* și *cloroplatinațiĭ* de litiŭ și sodiŭ sunt fórte solubilĭ pe când aĭ celor-l'alte treĭ sunt fórte greŭ solubilĭ.

Sodiul (Natriul)

Na = 23

Starea naturală. Sodiul nu se găsesce liber în natură, este însă fórte rĕspândit sub forma de sărurĭ precum: clorura, azotatul, carbonatul, sulfatul, etc., de sodiŭ.

Preparația. El a fost izolat pentru întâia óră la 1807 de *H. Davy*,

electrolizând prin ajutorul uneĭ pile puternice hidratul de sodiŭ (soda caustică).

$$2Na\,OH = \underset{-}{Na_2} + H_2 + \underset{+}{O_2}$$

Experiența, modificată în urmă de *Seebeck*, se póte face în modul următor: O bucată de sodă, scobită la partea superióră, unde se pune puțin mercur *c*, se așadă pe o placă de platină *d*, care se

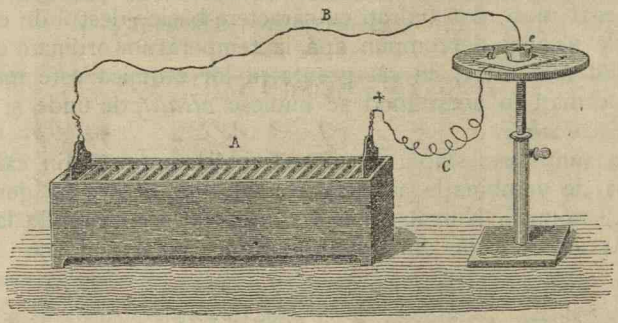


Fig. 138. Prepararea sodiuluĭ prin electroliză.

află în contact cu electrodul poluluĭ + al uneĭ pile puternice, iar în mercuriŭ se află cufundat electrodul — (fig. 138). Davy și succesorii sĕĭ s'aŭ servit de pila luĭ *Cruikshanks*, făcută din 250 elemente. Sodiul devenit liber, se disolvă în mercur, formând un amalgam, și se scóte în urmă prin distilarea mercuriuluĭ în o atmosferă de H.

Gay-Lussac și Thénard prepară sodiul făcênd să trécă soda topită asupra feruluĭ înroșit:

$$4Na\,OH + 3Fe = 2Na_2 + Fe_3O_4 + 2H_2$$

In urmă *Curaudeau* imaginĕ un procedeŭ, pe care 'l perfecțiónă *Bruner*, care consistă în a topi împreună carbonatul de sodiŭ cu cărbune:

$$\underset{\text{Carbonat de sodiŭ}}{CO_3Na_2} + C_2 = 3CO + Na_2$$

Acest procedeŭ n'a dat rezultate practice bune, decât de la 1854 încóce, când S-te Claire Deville a arătat că trebue carbonat de calciŭ amestecat cu carbonatul de sodiŭ și cu cărbuni de pământ, pentru ca să opréscă topirea prea repede a carbonatuluĭ de sodiŭ și să țină aceste substanțe bine amestecate.

Pentru acésta se iaŭ: 100 părți CO_3Na_2 uscat.
45 » Cărbuni de pământ.
15 » CO_3Ca.

Amestecul se pune în cilindrul de fier A (fig. 139). Productele vo-

latile es prin T, sunt răcite în cutia C și pe când oxidul de carbon arde la partea superióră în *v*, pe la partea inferióră curge sodiul în vasul de tuciŭ V, plin cu oleŭ de petrol.

Sodiul se prepară acum în cantități marĭ prin electroliza clorureĭ de sodiŭ topite (Beketoff, Petersburg) sub influența unuĭ curent puternic.

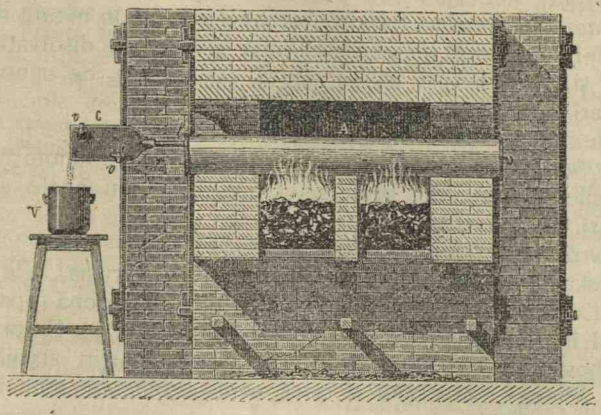


Fig. 139. Prepararea sodiuluĭ.

Clorul se întrebuințéză pentru facerea hipocloriților pe când sodiul pentru obținerea aluminuluĭ.

Proprietăți fizice și chimice. Sodiul este corp solid, cu luciul argintiŭ, când e tăiat de curênd. El se oxidéză cu ușurință la aer, acoperindu-se cu un strat de oxid, de colóre albă cenușie. El păstréză luciul sĕŭ dacă 'l conservăm în aer perfect uscat saŭ în vid. La temperatura ordinară e móle și maleabil ca céra, iar sub 0° e dur și sfărămicios. Densitatea luĭ este 0,97. El se topesce la 95°,6 și distilă la roșu. Dacă-l aruncăm în apă el plutesce pe suprafața acesteia, o descompune cu violență, transformându-se în hidrat de sodiŭ și desvoltând hidrogen.

$$2H_2O + Na_2 = 2NaOH + H_2$$

Căldura de formație este 11,800 calorii. Pus fiind pe o hârtie, care plutesce pe apă, el descompune apa și aprinde hidrogenul liber.

Sodiul se combină cu Cl, Br, I și O, desvoltând multă căldură și lumină.

$$Na + Cl = 97{,}700 \text{ cal.}$$
$$Na + Br = 90{,}700 \text{ »}$$
$$Na + I = 74{,}200 \text{ »}$$
$$Na_2 + O = 110{,}900 \text{ »}$$

Sodiul absórbe hidrogenul la 300° dând nascere la compusul

$Na_4 H_2$. Acest aliagiŭ e móle la temperatura ordinară și se disociază la 420°.

Cu mercuriul formézĕ un aliagiŭ solid cristalizabil, dacă conține 3% sodiŭ.

Intrebuințări. El se întrebuințézĕ ca reductor la prepararea diferitelor corpurĭ precum borul, siliciul, aluminiul, magneziul, etc. El e preferabil potasiuluĭ în aceste operațiunĭ, de óre-ce e cu mult maĭ ușor de lucrat cu el, de cât cu potasiul.

Clorura de sodiŭ Na Cl. Există fórte rĕspândită în natură sub forma de stâncĭ în interiorul pământuluĭ: *sare gemă*, saŭ disolvată în apele de mare și în numeróse isvóre sărate (salamură). Se cunosc lacurĭ sărate, carĭ aŭ maĭ mult de 15% Na Cl.

Apa de mare conține în genere 27 la mie.

Extracțiunea. Clorura de sodiŭ se póte scóte prin ajutorul minelor din stâncile de sare, saŭ prin metode speciale din apele sărate, fie din puțurĭ, fie din mare.

a) Minele (ocne) cele maĭ însemnate sunt:

Wielicska și Bohnia (în Austria), Stassfurth (Prusia), Vic și Dieuze (Alsacia-Lorena), Dax (Franța), Bex (Svițera), Cardona (Spania).

La noĭ în țĕră avem ocne la: Tîrgul-Ocna (Bacăŭ), Doftana și Slănic (Prahova), Ocnele marĭ (R.-Vâlcea), carĭ aparțin statuluĭ, iar în Vrancea (Putna) maĭ există o mică ocnă exploatată numaĭ de moșneniĭ din localitate.

Stânca de sare, adese-orĭ e descoperită, precum la stânca săreĭ (Buzĕŭ) și are la noĭ o grosime de peste 400 m. (Doftana.) Ea se scóte sub forma de bucățĭ marĭ, (numite *dropĭ* saŭ *formalĭ*). Sarea se tae cu ciocanul, afară de Slănic, unde se face acésta și cu mașinĭ mânate cu aer comprimat. Tóte minele aŭ ascensor cu vaporĭ pentru scóterea săreĭ și personaluluĭ; Doftana și Slănicul sunt iluminate cu electricitate

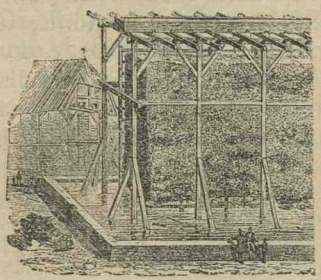


Fig. 140. Extragerea sărei din apele sărate.

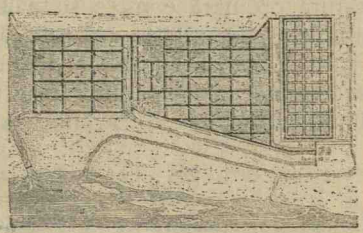


Fig. 141. Extragerea sărei din apele de mare.

b) Din *apele sărate* se extrage sarea în modul următor:

Se ia saŭ apa din isvórele sărate, saŭ apa sărată produsă în modul următor: Când sarea gemă se găsesce amestecată cu argilă ast-fel în cât nu se póte scóte în bucățĭ, se vîră un tub cilindric de fer (sondă), în care se introduce altul maĭ subțire; prin spațiul inelar, ce rĕmâne între ele, se tórnă în jos apă curată. Apa după ce a disolvat sarea, se scóte prin țéva centrală.

Apa sărată obținută în aceste moduri e concentrată prin evaporație la vênt și sóre, fiind ridicată într'un sghiab și lăsată să curgă peste o grămadă de crăcĭ

de arborĭ, carĭ se întind pe o lungime de 300—500 m. avênd o lățime de 5—6 m. și o înălțime de 15 m. (fig. 140). Totul e pus perpendicular pe direcția vênturilor constante din localitate.

Apa sărată se concentréză și se adună în basinul inferior, de unde e luată și concentrată în căldărĭ marĭ. Când temperatura trece peste 40°, se formézĕ un depozit numit *șlot*, format din sulfat de calciŭ și sodiŭ. Apa sărată ce rĕmâne este evaporată și depune clorura de sodiŭ.

c) Extragerea din apa de mare. Sarea din apele de mare se extrage în țĕrile de la nord (marea Albă, etc.) prin înghețarea apeĭ. Depărtând ghiața îndată ce se formézĕ, rĕmâne o apă, care concentrată prin căldură depune sarea. In țĕrile calde (Franța, Italia, Grecia, Bulgaria) apa se concentréză prin vênt și căldura solară. Apa din marea M, (fig. 141) este introdusă prin micĭ șanțurĭ în nisce rezervoriĭ largĭ unde depune materiile ținute în suspensiune. De acolo e dusă în basinurile dreptunghiulare C, unde concentrându-se depune carbonat de calciŭ și stronțiŭ amestecat cu sesquioxid de fer. De acolo apa e dusă în puțurile P, de unde prin nisce mașinĭ e dusă în basinurile D, în care depune sulfatul de calciŭ și de amoniŭ. Ea trece apoĭ în rezervoriul E și de acolo în puțurile sărate F. Din acestea e din noŭ ridicată în nisce micĭ rezervoriĭ G, unde depune clorura de sodiŭ. Cu ea se fac nisce movile rectangulare I, carĭ sunt spĕlate cu apă curată. Acésta e sare care conține 95% clorura de sodiŭ.

Aceste exploatațiunĭ se întind de la Hyères până la Port-Vendres în Mediterana; în océnul atlantic se fac la Croisic aprópe de Nantes.

Proprietăți fizice și chimice. Clorura de sodiŭ e corp solid, incolor, transparent, cu gust sărat. Ea cristaliséză în cuburĭ. Adese-orĭ cristalele eĭ, formându-se la partea superióră a soluțiuneĭ, se cufundă puțin în lichid și atuncĭ pe cele 4 laturĭ superióre ale lor se depun alte 4 cuburĭ. Acestea cufundându-se iarășĭ, primesc alte cristale pe laturele superióre ale lor, și așa maĭ departe.

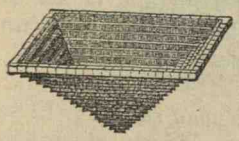


Fig. 142. O tremie de Na Cl.

Din acéstă aședare rezultă nisce forme cu fețe concave numite *tremiĭ* (Fig. 142). Densitatea clorureĭ de sodiŭ este 2,15. Cu tóte că cristalele eĭ sunt anhidre, ele decrepită (plesnesc) când le aruncăm pe cărbunĭ roșiĭ, din cauză că conțin o mică cantitate de apă interpusă între moleculele lor.

Clorura de sodiŭ se topesce la 772° și se volatiliséză la roșu alb. 100 gr. apă disolvă 36 gr. Na Cl la 15° și 39 gr. la 100°. Apa fierbe în aceste condițiĭ la 109° și nu se solidifică, de cât sub 0°. La — 12° dă cu apa un hidrat cristalizat: Na Cl + $2H_2O$, care la temperatura ordinară se topesce și dă cuburĭ anhidre.

Sub influența siliceĭ saŭ argileĭ se discompune la roșu, dând acid clorhidric și silicat de sodiŭ.

$$2NaCl + SiO_2 + H_2O = SiO_3Na_2 + 2HCl.$$

Cu argila se obține un silicat dublu de aluminiŭ și sodiŭ. Din acéstă cauză clorura de sodiŭ se întrebuințéză la smălțuirea ólelor.

Întrebuințarea. Clorura de sodiŭ se întrebuințéză la fabricarea aciduluĭ clorhidric, a sulfatuluĭ și carbonatuluĭ de sodiŭ, la amestecurĭ rĕcitóre și ca aliment. Ghiața pisată, amestecată bine cu sare fin pulverisată, se rĕcesce până la — 25°.

Bromura de sodiŭ. Na Br, se prepară saturând cu brom o soluțiune de hidrat de sodiŭ:

$$6NaOH + 3Br_2 = 5NaBr + \underset{\text{Bromat de sodiŭ.}}{BrO_3Na} + 3H_2O.$$

Amestecul de bromură și bromat se calcinéză. Bromatul perde oxigenul și se transformă în bromură. Acésta cristalizéză în apă la 30° și se obțin ast-fel cristale anhidre. Sub + 30°, ea dă cu apa hidratul NaBr + $2H_2$ O.

Ea se topesce la 708°, cristalizéză în sistemul cubic și se întrebuințéză în medicină.

Iodura de sodiŭ, Na I, se prepară ca și bromura, cristalizéză din apă în cuburĭ anhidre maĭ sus de 50°, iar maĭ jos de acéstă temperatură dă hidratul Na I + $2H_2$ O, cristalizat în prisme clinorombice, ca și hidratul bromureĭ. Ea se topesce la 628° și e mult maĭ solubilă în apă, de cât bromura.

Hipocloritul de sodiŭ. Cl O Na, se obține trecênd un curent de clor în hidratul de sodiŭ:

$$2Na\ OH + Cl_2 = Cl\ O\ Na + Na\ Cl + H_2\ O$$

Soluțiunea de clorură și hipoclorit de sodiŭ pórtă numele de *apa luĭ Labarraque* și se întrebuințéză pentru albitul rufelor.

Oxidiĭ sodiuluĭ. Se cunosc următoriĭ 2 oxidĭ:

Na_2 O = oxidul de sodiŭ, se obține încălḑind metalul la aer și

Na_2 O_2 = peroxidul de sodiŭ, se obține încălḑind metalul într'un curent de oxigen uscat. S'a maĭ indicat afară de aceștia și oxidul: Na_4 O numit suboxid de sodiŭ.

Hidratul de sodiŭ, Na OH, numit și *sodă* saŭ *sodă caustică*. El se prepară tratând o soluțiune de carbonat de sodiŭ cu hidratul de calciŭ

$$CO_3\ Na_2 + Ca\ (OH)_2 = CO_3\ Ca + 2Na\ OH.$$

Carbonatul de calciŭ se separă prin filtrare. Soluțiunea de Na OH este concentrată, soda e topită, turnată pe o placă de argint, sdrobită și pusă în vase bine închise.

Proprietățĭ. E un corp alb cu structură fibrósă, cu densitatea 2. El se topesce la roșu închis și se volatiséză la roșu, fără a se descompune. E fórte solubil în apă, arde pielea și țesăturile și atrage CO_2 din atmosferă, cu care formézĕ carbonațĭ.

Sulfatul de sodiŭ, SO_4 Na_2, există în Spania în mine marĭ, în apele de mare și în numeróse isvóre minerale, precum la Bălțătescĭ, (Neamțu). El se póte prepara tratând clorura de sodiŭ cu acid sulfuric:

$$2Na\ Cl + SO_4\ H_2 = SO_4\ Na_2 + 2H\ Cl$$

Amestecul acesta se pune saŭ în cilindriĭ de tuciŭ, după cum am vĕḑut la prepararea acidului clorhidric (veḑĭ pag. 42) saŭ, din cauză că aceștia se distrug iute prin acidĭ, în cuptóre (fig. 143). Ameste-

cul e pus în A într'un cazan de plumb, acidul clorhidric se duce prin C în vasele de disolvare, pe când fumul ce înconjură cuptorul F, G, I, H, K, L ese prin coșul M. Când încetéză disolvarea de acid clorhidric, substanța este împinsă din A în B, unde este calcinată.

Sulfatul de sodiŭ se maĭ prepară rĕcind o soluțiune de clorură de sodiŭ și sulfat de magneziŭ.

$$2Na\ Cl + SO_4\ Mg = SO_4\ Na_2 + Mg\ Cl_2$$

Clorura de magneziŭ fiind fórte solubilă rĕmâne în apă, iar sulfatul se depune; ast-fel se prepară la Stassfurth din apele rĕmase de

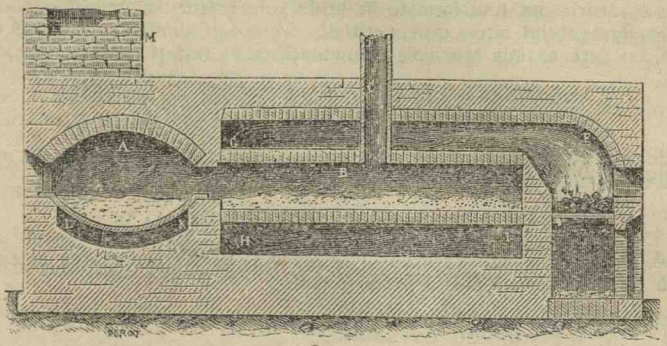


Fig. 143. Prepararea sulfatuluĭ de sodiŭ.

la cristalizarea clorureĭ de sodiŭ și din ultimele porțiunĭ ale apeĭ de mare carĭ aŭ servit la cristalizarea aceleiași substanțe.

Sulfatul de sodiŭ cristalizéză cu 10 mol. H_2O și se numesce în comerț *sarea luĭ Glauber* ($SO_4\ Na_2 + 10H_2O$); el e fórte solubil în apă.

100	părțĭ	apă	disolvă	la	0°	12	părțĭ	sare
»	»	»	»	»	25°	100	»	»
»	»	»	»	»	30°	200	»	»
»	»	»	»	»	33°	327	»	»
»	»	»	»	»	50°	263	»	»
»	»	»	»	»	100°	238	»	»

Maximul de solubilitate este la 33°. De la 33° în sus solubilitatea scade din causă că sarea se disociază cu temperatura, dând corpul $SO_4\ Na_2 + H_2O$, care nu se disolvă ușor în apă.

Soluțiunile concentrate obținute la o temperatură óre-care, d. e. la 33°, lăsate fiind să cristalizeze la o temperatură inferióră într'un vas închis, pot să rĕmână multă vreme în stare lichidă și nu cristalizéză de cât dacă introducem în ele un cristal de sulfat de sodiŭ saŭ dacă le punem în contact cu aerul. Acest fapt se numesce, *suprasaturație*. Aerul lucréză în acest caz tot prin cristalele de sulfat de sodiŭ, ce

pórtă în suspensiune, de óre-ce nu produce cristalizarea daca a fost trecut mai înainte prin vată, care-i reține substanțele solide.

Intrebuințarea. El se întrebuințéză la fabricarea carbonatului de sodiŭ, a sticlei și în medicină.

Azotatul de sodiŭ, AzO_3 Na. Există în natură fórte rĕspândit cu deosebire în Chili și în deșertul Atacama. El e amestecat cu puțin sulfat, clorură și iodură de sodiŭ, purtând numele: *Salpetru de Chili*. El e solubil în apă, cu deosebire la cald; 100 gr. apă disolvă 217 gr. la 119°. Se topesce la 318° și se întrebuințéză pentru fabricarea acidului azotic, azotatului de potasiŭ și pentru îngrășarea pămîntului.

Azotatul de sodiŭ se póte prepara punênd gunoĭ, urină, etc., peste tencuelele vechĭ saŭ peste pămînturĭ poróse, ce conțin calce, magnezie și sărurĭ alcaline.

Aceste sărurĭ sunt transformate în azotațĭ de calciŭ, magneziŭ și sodiŭ, prin acțiunea fermentului nitric descoperit de *Schloesing* și *Müntz*. Azotațiĭ disolvațĭ în apa, cu care se udă tencuiala fermentată, sunt tratațĭ cu hidrat de calciŭ.

$$2AzO_3Na + (AzO_3)_2Ca + (AzO_3)_2Mg + 2Ca(OH)_2 = 3(AzO_3)_2Ca + Mg(OH)_2 + 2NaOH.$$

Apele care conțin azotatul de calciŭ, după depărtarea hidratului de magneziŭ prin filtrare, sunt tratate cu sulfat de sodiŭ:

$$(AzO_3)_2Ca + SO_4Na_2 = SO_4Ca + 2AzO_3Na.$$

Acest azotat de sodiŭ servesce în prima linie pentru prepararea azotatului de potasiŭ cu care se prepără iarba de pușcă.

Carbonatul de sodiŭ, CO_3 Na_2, numit în comerț *sodă*, se estrage din cenușa plantelor marine, ca *salsola*, *salicore*, etc.

Cea mai renumită era soda de Spania și cu deosebire acea de la Alicante și de la Malaga.

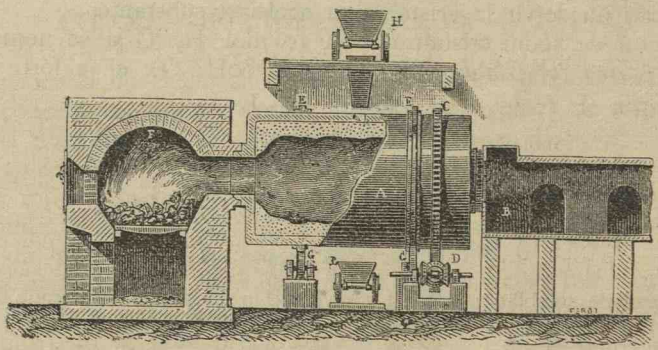


Fig. 144. Prepararea carbonatului de sodiŭ.

Carbonatul de sodiŭ artificial. La 1736 *Duhamel de Monceau* dovedi că din sarea de bucătărie s'ar putea prepara carbonatul de sodiŭ.

La 1789 *Nicolas Leblanc* a arătat că se póte face preparația carbonatului de sodiŭ calcinându-se împreună sulfat de sodiŭ 1000 kgr., carbonat de calciŭ 1040 kgr. și cărbune 530 kgr. Acest amestec

se introduce într'nn cuptor A (fig. 144), făcut din fier și cărămidă refractară care se întórce împrejurul axuluĭ sĕŭ pe roțile GG și e pus în mișcare prin róta cu dinți DC. Substanțele sunt ast-fel bine amestecate și încălḑite prin focul din F.

Reacțiunea se petrece în modul următor:

$$SO_4\ Na_2 + CO_3\ Ca + C_2 = CO_3\ Na_2 + \underset{\text{Sulfura de calciŭ}}{Ca\ S} + 2CO_2$$

Ea se face în următórele două faze:

$$1.\ SO_4\ Na_2 + C_2 = Na_2\ S + 2CO_2$$
$$2.\ Na_2\ S + CO_3\ Ca = Ca\ S + CO_3\ Na_2.$$

In momentul când carbonatul de sodiŭ se ia cu apa pentru a fi cristalizat, o parte este redus în stare de hidrat de sodiŭ, ast-fel în cât carbonatul de sodiŭ obținut în acest mod, este amestecat cu hidrat de sodiŭ. Acésta se esplică prin faptul că în timpul calcinațiuneĭ o parte din carbonatul de calciŭ e transformată în oxid de calciŭ care se transformă în hidrat de calciŭ sŭb influența apeĭ. Carbonatul de sodiŭ în presența hidratuluĭ de calciŭ dă hidratul de sodiŭ și carbonatul de calciŭ. Soda comercială este, prin urmare, un amestec de carbonat și puțin hidrat de sodiŭ.

Procedeul luĭ Solvay. In acest procedeŭ se întrebuințézĕ direct clorura de sodiŭ:

$$Na\ Cl + O{=}C{<}^{O\ Az\ H_4}_{OH} = O{=}C{<}^{ONa}_{OH} + Az\ H_4\ Cl.$$

Carbonat acid de amoniŭ. Carbonat acid de sodiŭ.

Carbonatul acid de sodiŭ se calcinézĕ și se obține carbonat neutru:

$$2CO_3\ H\ Na = CO_3\ Na_2 + CO_2 + H_2\ O$$

Clorura de amoniŭ nu se perde ci servesce a regenera carbonatul acid de amoniŭ.

$$2Az\ H_4\ Cl + Ca\ (OH)_2 = 2Az\ H_4\ OH + Ca\ Cl_2$$

In soluțiunea hidratuluĭ de amoniŭ se introduce CO_2:

$$Az\ H_4\ OH + CO_2 = CO_3\ H\ (Az\ H_4).$$

și ast-fel se regeneréză carbonatul acid de amoniŭ.

Proprietăți fizice și chimice. Carbonatul de sodiŭ cristalizéză în prisme rombice oblice: $CO_3\ Na_2 + 10H_2\ O$. El este *eflorescent* (perde apa de cristalizare, contrar celor *deliquescente*, și se transformă în pulbere). Incălḑit fiind la 50° se disolvă în apa sa de cristalizare, pe care o pierde cu totul la 100°.

Solubilitatea acesteĭ sărĭ în apă cresce cu temperatura până la 38° (când se disolvă 138 părți, $CO_3\ Na_2$ în 100 p. apă), iar la temperaturĭ maĭ ridicate scade, din cauză că se disociază.

Carbonatul de sodiŭ anhidru absórbe CO_2 din aer și se transformă în sesquicarbonat de sodiŭ:

$$CO_3\ Na_2 + CO_2 = \begin{matrix} O = C - O\ Na \\ \quad\quad > O \\ O = C - O\ Na \end{matrix}$$

Acéstă sare există sub numele de *natron* saŭ *trona* în Indiĭ, Persia, Egipet, Ungaria, etc.

O cantitate maĭ mare de CO_2 trecută asupra cristalelor de $CO_3\ Na_2$ dă carbonatul acid de sodiŭ :

$$CO_3\ Na_2 + CO_2 + H_2\ O = 2CO_3\ H\ Na$$

Acest corp se găsesce în unele ape minerale și se extrage cu deosebire din apele de la *Vichy*. El e maĭ puțin solubil de cât carbonatul neutru.

Intrebuințarea. Carbonatul de sodiŭ are numeróse aplicațiunĭ în industrie ; astfel se întrebuințéză la facerea sticleĭ, săpunurilor, la văpsitorie, etc.

Boratul de sodiŭ, $Bo_4O_7Na_2 + 10H_2O$ numit *borax* saŭ *tinkal*, cristaliséză în prisme rombice oblice, cu densitatea 1,7 ; se găsesce în câte-va lacurĭ din Asia.

Se póte prepara încălḑind împreună la 100° (într'un vas de lemn cu pereții de plumb) CO_3Na_2 și $Bo(OH)_3$:

$$4Bo(OH)_3 + CO_3Na_2 = Bo_4O_7Na_2 + CO_2 + 6H_2O.$$

Boraxul topit disolvă oxiḑiĭ metalicĭ și se coloréză prin aceștia în diferite modurĭ. Din causa acésta se întrebuințéză ca reactiv în mineralogie ; ast-fel cu sărurile de cobalt dă colóre albastră, cu cele de crom verde, etc. El se întrebuințéză la lipirea aliagiurilor de aur și argint, pentru facerea smalțurilor pe portelan și în medicină ca antiseptic.

Potasiul (Kaliul)

$$K = 39$$

Starea naturală. El există în natură în diferite sărurĭ (clorură, azotat, silicat, carbonat, etc.)

Preparația. El a fost obținut de H. Davy, la 1807 prin același mijloc ca și sodiul. Gay-Lussac și Thénard la 1808 'l prepară descompunênd carbonatul de potasiŭ prin fer (ca și la sodiŭ). Tot la 1808 *Curaudeau* observă că carbonul descompune carbonatul de potasiŭ :

$$2CO_3K_2 + 2C_2 = 2K_2 + 6CO.$$

Bruner la 1825, întrebuință în loc de carbonat de potasiŭ, productul cărbunos ce se obține prin calcinarea drojdieĭ de vin (tartrat de potasiŭ), care e compus tot din carbonat de potasiŭ amestecat cu cărbune.

S-te Claire Deville în urmă arătă că e absolut necesar a se introduce și carbonat de calciŭ, provenit din calcinarea tartratuluĭ de calciŭ pentru ca amestecul să fie maĭ intim și să nu se topéscă curînd.

Amestecul ast-fel făcut se pune în retorta de fer A (fig. 145), care se înferbîntă într'un cuptor. Oxidul de carbon ese prin C, iar potasiul se condenséză în C.

Proprietăți fizice și chimice. Potasiul e un corp solid alb, cu luciu metalic, móle și maleabil ca céra; sub 0° e dur și sfărămicios. El cristaliséză în octaedrii cu densitatea 0,865, se topesce la 62°,5 și dis-

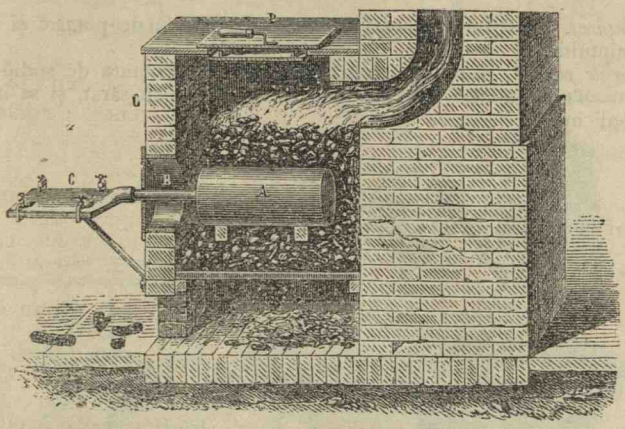


Fig. 145. Prepararea potasiului.

tilă la 720° dând vapori verdi. Cu H dă combinațiunea : K_4 H_2, care se aprinde de sine la aer. Combinațiunea analogă a sodiului : Na_4 H_2 nu se aprinde de sine.

Clorul, sulful și fosforul se unesc direct cu potasiul.

$$K + Cl = KCl + 105{,}000 \text{ cal.}$$
$$K + Br = KBr + 100{,}000 \text{ «}$$
$$K + I = KI + 85{,}000 \text{ «}$$
$$K_2 + O = K_2O + 97{,}100 \text{ «}$$

El atrage vaporii de apă și se oxidéză cu înlesnire, perdêndu-și luciul metalic. Din acéstă causă se păstréză în oleŭ de petrol. El descompune apa la rece punênd hidrogenul în libertate (fig. 146).

Când reacțiunea se face la aer hidrogenul se aprinde și arde cu flacără violetă (fig. 147).

El se combină cu multe metale, ast-fel cu sodiul formézá aliagiul $K\,Na_5$ lichid la temperatura ordinară, iar cu mercurul formézá un amalgam cristalizat.

Clorura de potasiŭ, K Cl, se găsesce în natură atât în stare curată (Silvina) cât și amestecată cu clorura de magnesiŭ $Mg\,Cl_2$, $K\,Cl + 6H_2\,O$ (carnalita). Se mai găsesce încă în cenușa plantelor marine, în cantitate de 13,5% și în restul de la apele marine din care s'a scos clorura și sulfatul de sodiŭ. Aceste ape saŭ apele carî aŭ disolvat carnalita, fiind concentrate, depun un amestec de clorură de potasiŭ și magneziŭ. Tratate din noŭ cu jumătate din cantitatea de apă necesară pentru a le disolva, clorura de magneziŭ se disolvă, iar clorura de potasiŭ rêmâne nedisolvată.

Clorura de potasiŭ cristalizéză în cuburĭ anhidre, incolore, cu gust sărat, cu densitatea 1,84. Ea se topesce la 734° și se volatiliséză la roșu alb.

Intrebuințarea. Ea se întrebuințéză la facerea azotatuluĭ de potasiŭ și la îngrășarea pămîntuluĭ.

Bromura de potasiŭ. K Br se prepară întocmaĭ ca bromura de sodiŭ. Ea cristalizéză în cuburĭ anhidre fórte solubile în apă, cu gust sărat, și se întrebuințéză în medicină.

Fig. 146. Prepararea Hidrogenuluĭ prin potasiŭ.

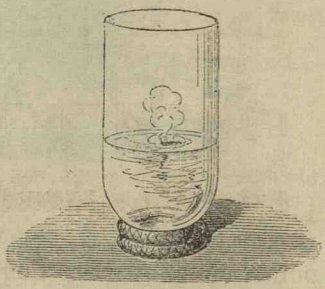


Fig. 147. Descompunerea apeĭ prin potasiŭ.

Iodura de potasiŭ, K I, se prepară ca și iodura de sodiŭ. Se maĭ obține fierbênd apa cu iod și cu pulbere de fer saŭ zinc, peste care se adaogă carbonat de potasiŭ:

$$Zn + I_2 = Zn\ I_2$$
$$Zn\ I_2 + CO_3\ K_2 + H_2\ O = 2K\ I + Zn\ (OH)_2 + CO_2$$

După filtrare se concentréză soluțiunea. Iodura de potasiŭ se depune în cristale cubice cu gust sărat și acru. Ea se topesce la 634° și este destul de volatilă. 100 grame apă disolvă la 18° 143 gr. K I cu absorbire de căldură.

Intrebuințarea. Acéstă sare e fórte întrebuințată în medicină și fotografie.

Hipocloritul de potasiŭ, Cl O K, se prepară făcênd să lucreze carbonatul de potasiŭ asupra hipocloritului de calciŭ.

$$\begin{matrix} Cl\ O \\ Cl\ O \end{matrix} > Ca + CO_3\ K_2 = 2Cl\ O\ K + CO_3\ Ca.$$

Carbonatul de calciŭ este depărtat prin filtrare și în soluțiune rămâne hipocloritul de potasiŭ. Soluțiunea sa se numesce *apa Javelle* și se întrebuințéză pentru decolorarea țesăturilor și ca desinfectant. Hipocloritul de potasiŭ se maĭ póte prepara și prin metoda descrisă la hipocloritul de sodiŭ.

Cloratul de potasiŭ, $Cl\ O_3\ K$, a fost descoperit la 1786 de *Bertholet*, de aceea se numesce și sarea luĭ Bertholet. El se prepară trecênd clor într'o soluțiune de hidrat de potasiŭ.

$$6K\ OH + 3Cl_2 = 5K\ Cl + Cl\ O_3\ K + 3H_2\ O$$

In industrie se obține tratând cloratul de calciŭ cu clorura de potasiŭ.

$$(Cl\ O_3)_2\ Ca + 2K\ Cl = 2Cl\ O_3\ K + Ca\ Cl_2$$

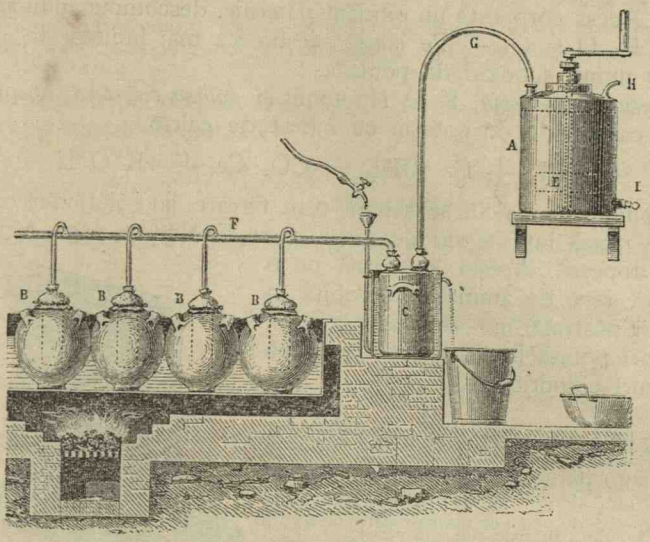


Fig. 148. Prepararea cloratuluĭ de potasiŭ.

Cloratul de potasiŭ se separă prin cristalizare.

Se prepară în marĭ cantităţĭ în modul următor:

Se introduce într'un cilindru mare de plumb A, hidrat de calciŭ disolvat în multă apă şi clorură de potasiŭ. Se încălḑesce prin vaporĭ de apă la 60°, şi se introduce un curent de clor prin ţéva G, produs în vasele B. (Fig. 148).

$$K\ Cl + 2Cl_2 + 3Ca\ (OH)_2 = Cl\ O_3\ K + 3Ca'\ Cl_2 + 3H_2\ O$$

Proprietăţĭ. Cloratul de potasiŭ cristalizéză în lame romboidale, se topesce la 359°, iar la o temperatură ceva maĭ superióră se descompune în K Cl şi O. 100 gr. de apă disolvă la 0°,3 gr. 33 de acéstă sare, iar la 104°,8, disolvă 60 gr. 24. El e un oxidant puternic. Un amestec de sulf saŭ carbon cu Cl O_3 K (maĭ puţin de 1 gr.), învelit într'o hârtie şi lovit cu ciocanul, produce o esplosie puternică. Amestecând tóte aceste 3 corpurĭ se produc exploziunĭ fórte puternice.

El dă cu uşurinţă oxigenul sĕŭ fosforuluĭ sub influenţa acidului sulfuric (veḑĭ pag. 94).

Acidul clorhidric e descompus de cloratul de potasiŭ:

$$Cl\ O_3\ K + 6H\ Cl = K\ Cl + 3H_2\ O + 3\ Cl_2$$

Intrebuințarea. Cloratul de potasiŭ se întrebuințéză pentru prepararea oxigenuluĭ, a capselor, fabricarea chibriturilor și în medicină.

Oxidiĭ potasiuluĭ. Se cunosc doĭ oxidĭ:

K_2 O = (oxid), obținut încălḑind potasiul într'un curent de aer și K_2 O_4 = (peroxid), se obține încălḑind potasiul într'un curent de oxigen. Acest corp este un oxidant puternic, descompunêndu-se fórte ușor în K_2 O și O. — Pe lângă aceștia s'a maĭ indicat și K_4 O numit suboxid da potasiŭ.

Hidratul de potasiŭ, K O H, numit și *potasa caustică*, se prepară tratând carbonatul de potasiŭ cu hidrat de calciŭ:

$$CO_3\ K_2 + Ca\ (OH)_2 = CO_3\ Ca + 2K\ O\ H$$

Carbonatul de calciŭ se separă prin filtrare, iar soluțiunea concentrată se usucă într'un vas de tuciŭ și se încălḑesce până când potasa se topesce. Acésta se tórnă pe o suprafață rece de aramă, e sdrobită în bucăți și păstrată în vase bine închise. Adese-orĭ potasa ast-fel topită se tórnă în tiparurĭ cilindrice (fig. 149).

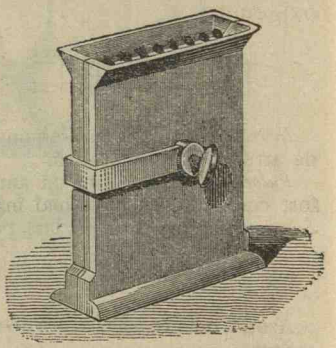


Fig. 149. Tipar pentru obținerea potaseĭ în cilindre.

Potasa pură, ca și soda pură, se obține tratând cu alcool potasa caustică Vom observa douĕ straturĭ de lichid suprapuse, cel superior e format din alcool, ce a disolvat numaĭ hidratul de potasiŭ, iar cel inferior este făcut din apa, ce conține alcool și potasă și care disolvă tóte cele-l'alte impurități. Soluțiunea alcoolică se separă și se distilă. Potasa rĕmasă se topesce într'un creuzet de argint și se tórnă pe o placă de argint. Acésta se numesce «potasa prin alcool.»

Proprietăți fizice și chimice. Hidratul de potasiŭ e corp solid, alb translucid, fuzibil la roșu închis și volatil la roșu, fără a se descompune. El e fórte delicuescent, absórbe CO_2 din aer și e un caustic energic.

Azotatul de potasiŭ, AzO_3K, numit și *salpetru* saŭ *silitră*, se găsesce destul de rĕspândit la suprafața pămîntuluĭ. *Schlösing* și *Müntz* aŭ dovedit că el este rezultatul vieței unuĭ ferment nitric, care oxidéză materiile organice azotate și amoniacul în prezența alcaliilor saŭ a carbonatuluĭ de calciŭ. In acest mod se face silitra pe pereții grajdurilor, latrinelor, pivnițelor, etc. Se găsesce destul de rĕspândit în unele câmpiĭ din țĕrile calde ca: China, Indiĭ, Ceylan, Egipet, etc., carĭ adese-orĭ sunt acoperite cu un strat pulverulent și alb de silitră.

El se póte prepara fierbêndu-se azotatul de sodiŭ cu clorura de potasiŭ:

$$AzO_3Na + KCl = AzO_3K + NaCl.$$

Amestecul acestor săruri se tratéză cu puțină apă, care disolvă numaĭ azotatul de potasiŭ.

Proprietăți. Azotatul de potasiŭ este cristalizat în prisme rombice drepte, e anhidru, inalterabil la aer, cu gust răcoritor și puțin amar. Densitatea luĭ este 1,93. El e solubil în apă și insolubil în alcool. Solubilitatea luĭ în apă variază cu temperatura.

100 gr.	apă	dizolvă	la	0°	13	gr.	AzO_3K.
»	»	»	»	50°	85	»	»
»	»	»	»	100°	246	»	»
»	»	»	»	118°,9	335	»	»

Azotatul de potasiŭ se topesce la 340°; la roșu se descompune în oxigen și azotit de potasiŭ:

$$2Az\ O_3K = 2AzO_2K + O_2.$$
Azotit de potasiŭ.

El este un oxidant puternic, ast-fel C și S 'l descompun luându ĭ oxigenul:

$$4AzO_3K + 5C = 2CO_3K_2 + 3CO_2 + 2Az_2;$$ saŭ cu sulf:
$$2AzO_3K + S_2 = SO_4K_2 + 2SO_2 + Az_2.$$

Intrebuințări. El se întrebuințéză la fabricarea pulbereĭ de pușcă, la focurile de artificiĭ și în medicină.

Pulberea de pușcă este un amestec de azotat de potasiŭ, sulf și cărbon. Ea a fost cunoscută cu mult maĭ înainte de secolul XIV, când se atribue călugăruluĭ *Schwarz* descoperirea eĭ. Iată compoziția principalelor pulberĭ de pușcă:

	Pulberea teoretică	Pulberea de tun franceză	Pulberea de mine franceză	Pulberea de vênat (Anglia).	Pulberea de resbel (Prusia).
Azotat de potasiŭ .	75,6	75,0	62	76	76
Sulf	12,0	12,5	18	10	10
Cărbune	12,4	12,5	20	14	14

După analizele exacte ale produselor exploziuneĭ pulbereĭ în aerul liber, se pare că se petrece reacțiunea:

$$4Az\ O_3\ K + S_2 + 2C_2 = \underbrace{S_2\ O_3\ K_2}_{\text{Hiposulfit de potasiŭ}} + \underbrace{CO_3\ K_2}_{\text{solide.}} + \underbrace{3CO_2 + 2Az_2}_{\text{Gaze}}.$$

Ardênd sub presiune se maĭ produce următórea reacțiune între corpurile solide față cu carbonul:

$$4S_2\ O_3\ K_2 + 4CO_3\ K_2 + 3C_2 = SO_4\ K_2 + 7K_2\ S + 10\ CO_2$$

Ast-fel în cât reacțiunea totală póte fi reprezentată în modul următor:

$$16\,Az\ O_3\ K + 4S_2 + 11C_2 = SO_4\ K_2 + 7K_2\ S + 22CO_2 + 8Az_2$$

In genere iarba de pușcă se prepară luându-se azotat de potasiŭ pur, cărbune de lemn, făcut cu plop, salcie, teiŭ, etc. și cilindre de sulf. Fie-care din acestea sunt pulverizate separat, pe urmă amestecate, udate cu apă și amestecate bine. După ce se usucă complect, se cerne și grăunțele se lustruesc, fiind bătute într'o cutie de lemn saŭ tinichea.

Pulberea de pușcă se aprinde între 270° și 320°, arde cu explozie când e fin pulverisată și cu încetul când e în bucățĭ marĭ saŭ puțin comprimată.

Carbonatul de potasiŭ $CO_3 K_2$ se extrage din cenușa plantelor terestre, în care se găsesce în diferite proporțiuni.

Ast-fel lemnul de brad conține 3,40% cenușe cu 0,47% carb. de potasiŭ.
» » » stejar » 13,50% » » 1,50% » » »
» » » salcie » 28,00% » » 2,85% » » »
» » » viță » 34,00% » » 5,50% » » »

Carbonatul de potasiŭ se mai póte scóte uscând și calcinând drojdiile rămase de la fabricarea spirtuluĭ din sfecle.

Atât cenușa plantelor cât și cenușa, ce rezultă din calcinarea drojdiilor de la sfecle, sunt tratate cu puțină apă și ast-fel se disolvă numaĭ carbonatul de potasiŭ, iar clorura, sulfatul, etc., cu care este amestecat, nu se disolvă.

Carbonatul de potasiŭ se mai prepară întocmaĭ ca carbonatul de sodiŭ (procedeul Leblanc), iar în stare pură prin calcinarea tartratuluĭ acid de potasiŭ (vedĭ acidul tartric, chimia organică).

Proprietățĭ. El e un corp alb, deliquescent, puțin solubil în apă; se topesce la roșu fără a se descompune și se întrebuințéză la fabricarea sticleĭ și a săpunurilor moĭ.

Argintul.

Ag = 108.

Starea naturală. Argintul e cunoscut din timpurile cele maĭ vechĭ. El e fórte răspândit în natură, atât în stare nativă cât și combinat cu Cl, Br, I, S, etc.

In stare nativă se găsesce saŭ cristalizat, saŭ în bucățĭ masive. Cristalele luĭ se găsesc în grupărĭ dendritice, ce séměnă ca nisce foĭ de feregă (Lacul Superior, America). Se maĭ găsesce sub formă de fire supțirĭ fără structură cristalină (Congsberg, Norvegia) și este adese-orĭ amestecat cu Cu nativ.

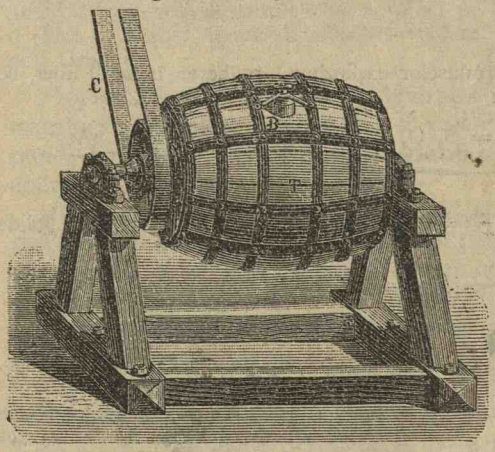


Fig. 150. Butoiul de amalgamare (metodă saxonă).

Intre combinațiunile maĭ principale, ce se găsesc în natură sunt: clorura, bromura, iodura și sulfura. Sulfura de plumb conține fórte adese-orĭ argint.

Extracțiunea. Procedeul de la Freiberg (Saxonia). Se iaŭ piritele (1), care conțin 2,5 la mie argint și care

(1) Se numesc pirite sulfurile metalice, în special: sulfura de cupru și fer.

nu pot fi întrebuințate pentru prepararea cuprului saŭ a plumbului. Se pulverizéză bine, se amestecă cu clorura de sodiŭ ($^1/_{10}$ din greutatea lor) și se calcinéză într'un cuptor.

Sulful din pirite, în prezența oxigenului din aer și față cu sodiul din Na Cl, e transformat în sulfat de sodiŭ, iar clorurul formézá clorura de argint.

Acest amestec se introduce împreună cu apă și fer în nisce butóie T, (fig. 150) în care sunt bine amestecate prin vîrtejul C.

Clorura de argint e redusă prin fer, se face clorura ferósă ($Fe\ Cl_2$), iar argintul se disolvă în mercuriul, care se introduce maĭ la urmă în același butoiŭ.

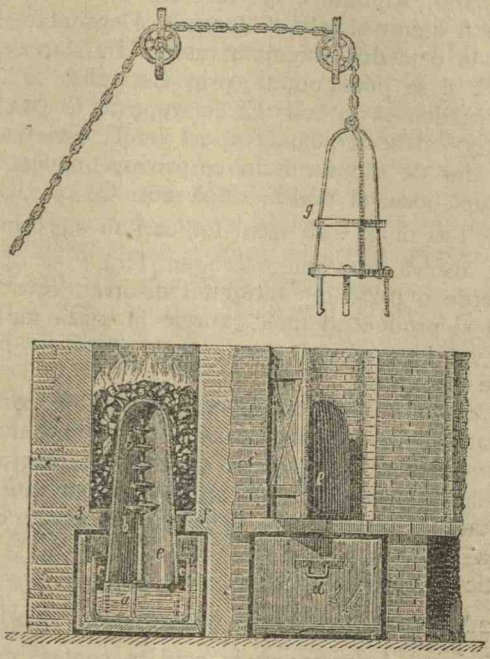


Fig. 151. Distilarea amalgamului de argint.

Amalgamul lichid de argint se pune pe polițele de fer *b, b* (fig. 151) carĭ sunt acoperite cu un con de fer *e*, ce se scobóră și ridică prin cleștele *g*. Acesta e acoperit cu cărbunĭ și înfierbîntat.

Vaporiĭ de mercuriŭ cad în apa din vasul *a* unde se condenséză, iar argintul rămâne pe polițele *b*.

Procedeul American. Reacțiunea este aceiași ca la metoda saxonă, se deosebesce însă modul de a lucra.

Minereul brut, sdrobit numaĭ, este întins pe o arie și amestecat cu 2% NaCl. Se pulverizéză bine prin catirĭ, carĭ treeră acest amestec. După 24 ore se adaogă 1,5% *magistral* (sulfat feros și cupric, obținuți prin calcinarea la aer a piritelor). In cazul acesta se face reacțiunea următóre:

$$_2Na\ Cl + SO_4\ Cu = SO_4\ Na_2 + Cu\ Cl_2$$

Acéstă clorură și clorura ferósă ($Fe\ Cl_2$), ce se face în acelaș timp dau cu sulfura de argint clorura de argint:

$$Cu\ Cl_2 + Ag_2\ S = 2Ag\ Cl + Cu\ S.$$

Clorura de argint nu se reduce prin fer ca la metoda saxonă, ci e luată cu mercuriŭ, care este rĕspândit pe arie pe la sfîrșitul treeratuluĭ. Acesta descompune clorura și disolvă în acelaș timp argintul pus în libertate:

$$2Ag\ Cl + 2Hg = \underset{\text{Clorura mercurósă.}}{Hg_2\ Cl_2} + Ag_2.$$

Amalgamul de argint, fiind încălțit lasă argintul, iar mercuriul distilă și se adună într'un vas rĕcit.

Proprietățĭ fizice. Argintul e cel maĭ alb dintre metale, destul de móle pentru a fi lucrat și póte fi lustruit. Densitatea luĭ este 10,5. El cristaliséză în octaedriĭ sistemuluĭ cubic. In starea acésta se găsesce în natură și se póte obține prin electroliză saŭ prin fuziune prin acelaș procedeŭ ca la sulf. El se topesce la 954° și se volatiliséză între 1500° și 2000°, dând vaporĭ verdĭ; este maĭ móle de cât cuprul și maĭ dur de cât aurul. In ce privesce maleabilitatea și ductilitatea, el ocupă locul al doilea, după aur. Cu $0^{gr.},05$ argint se póte face un fir de 130 m. și s'aŭ făcut foĭ, carĭ aŭ o grosime de $\frac{1}{500}$ mm. Argintul topit disolvă 22 volume oxigen, fără a se combina cu el; prin rĕcire pierde o parte din oxigenul disolvat, care ese spărgênd cója superióră și producênd micĭ găurele în masa metaluluĭ.

La 600° în vid argintul maĭ perde încă $50^{c.m.c.}$ — $200^{cm.c.}$ oxigen pentru fie-care chilogram.

Proprietățĭ chimice. Argintul nu se alteréză în contact cu aerul, fie acesta uscat saŭ umed, cald saŭ rece. Clorul, bromul și iodul precum și ozonul umed se combină cu argintul la temperatura ordinară, iar sulful și seleniul numaĭ la cald. Acidul bromhidric, iodhidric și sulfhidric 'l atacă la temperatura ordinară, iar acidul clorhidric îl disolvă numaĭ la 550°.

Acidul azotic îl atacă la rece:

$$2Ag + 2Az\ O_3H = 2Az\ O_3\ Ag + H_2$$

Acidul sulfuric se descompune la cald în contact cu argintul:

$$2SO_4\ H_2 + Ag_2 = SO_4\ Ag_2 + SO_2 + 2H_2\ O.$$

Intrebuințarea. Argintul se întrebuințéză numaĭ ca aliagiŭ amestecat cu puțin cupru, pentru ca duritatea luĭ să fie maĭ mare.

Medaliile și vasele	de argint	conțin	950	părțĭ	argint	și	50	cupru
Monetele de 5 leĭ (1)	»	»	»	900	»	»	»	100	»
» » 2, 1 și 0,50	»	»	»	835	»	»	»	165	»
Giuvaerurile de argint	»	»	»	800	»	»	»	200	»

(1) Aceste cantităț aŭ fost impuse prin o convențiune internațională a țĕrilor, carĭ fac parte din *uniunea monetară latină* (Francia, Italia, Belgia, Portugalia, Spania și Svițera). România a aderat la 1866 la acéstă convențiune.

Conținutul în argint al obiectelor casnice ce se vînd la noĭ — linguriță, tave, solniță, etc. — făcute de argint și cupru, se plătesce în raport cu *proba* lor. Proba 12 corespunde cu 75% Ag și 25% Cu. Aceste mĕsurĭ sunt luate de la Germanĭ. La eĭ unitatea luată ca tip e un *marc* (235 gr. 84), care cuprinde 16 loțĭ (un lot = 14 gr. 615) — Argintul fin are marcul făcut din 16 loțĭ argint și se numesce argint de proba 16. — Când aliagiul e făcut din 12 părțĭ (loțĭ) argint și 4 părțĭ cupru, argintăria e de proba 12.

In anul 1891 s'a scos din tóte minele 4.465.822 klg. argint.

Clorura de argint Ag Cl există în natură și se póte obține prin acțiunea directă a cloruluĭ aspra argintuluĭ, saŭ discompunênd azotatul de argint prin acid clorhidric saŭ clorura de sodiŭ:

$$Az\ O_3\ Ag + Na\ Cl = Az\ O_3\ Na + Ag\ Cl$$

In acest caz clorura se depune sub forma unuĭ corp alb colăstros, care se spală cu apă și se usucă la întunerec. Clorura de argint e corp de colóre albă, se înegresce la lumină descompunêndu-se în sub-clorură, $Ag_2\ Cl$; din acéstă cauză se întrebuințéză în fotografie. La 260° se topesce dând un lichid galben, care solidificându-se dă un corp, cu aspectul cornuluĭ, numit «argint cornos». Ea este solubilă în amoniac și în hiposulfit de sodiŭ. Soluțiunea amonicală, fiind evaporată la întuneric depune cristale octaedrice de clorură de argint. Zincul și fierul reduc clorura de argint în prezența apeĭ acidulate cu H Cl saŭ $SO_4\ H_2$, dând *argint pur*.

Clorura de argint absórbe amoniacul gazos și se combină cu el cu desvoltare de căldură. Se obțin următoriĭ douĭ compușĭ:

la 0° Ag Cl + 3 $Az\ H_3$, pe care *Isambert* l'a întrebuințat la prepararea amoniaculuĭ lichid (vedĭ pag. 100):

la 25° 2Ag Cl + 3$Az\ H_3$.

Bromura de argint, Ag Br se găsesce în minereurile de argint din Mexic și se póte obține tratând azotatul de argint cu K Br. Ea e de colóre albă gălbue și se descompune fórte iute la lumină. E solubilă în hiposulfiți și ceva maĭ puțin solubilă în amoniac de cât clorura.

Iodura de argint Ag I, se obține întocmaĭ ca clorura saŭ și prin acțiunea aciduluĭ iodhidric asupra argintuluĭ (Deville). In acest caz ea e cristalizată în octaedriĭ regulațĭ.

Ea e albă galbenă, solubilă în hiposulfit de sodiŭ și în iodura de potasiŭ, insolubilă în amoniac.

Oxiḑiĭ argintuluĭ sunt în nnmĕr de treĭ:

a) *Suboxidul de argint*, $Ag_4\ O$, obținut de Wöhler, este o pulbere négră, care se descompune cu ușurință în $Ag_2\ O$ și Ag_2.

b) *Oxidul de argint*, $Ag_2\ O$, se obține sub forma de hidrat precipitând azotatul de argint prin hidrat de potasiŭ:

$$Az\ O_3\ Ag + K\ OH = Az\ O_3\ K + Ag\ OH$$

Hidratul se discompune imediat în apă și oxid.

$$2Ag\ OH = Ag_2\ O + H_2\ O$$

Oxidul de argint e corp negru, puțin solubil în apă și înalbăstresce hârtia de turnesol. Soluțiunea luĭ apósă este fórte bazică întocmaĭ ca hidrațiĭ alcalinĭ. La

250° se descompune în argint și oxigen. Hidrogenul 'l reduce la 100°. Hidratul luĭ, Ag OH. nu se póte separa, căci se descompune fórte ușor.

c) *Peroxidul de argint*, $Ag_2 O_2$, se formézĕ oxidând argintul (saŭ oxidul luĭ). prin ozon saŭ descompunênd azotatul de argint printr'un curent electric. El e corp negru, cristalizat în octaedriĭ, se descompune la 100° în Ag_2 O și O.

Azotatul de argint, AzO_3Ag, se obține disolvând argintul în acid azotic :

$$2Az\ O_3\ H + Ag = Az\ O_3\ Ag + Az\ O_2 + H_2\ O.$$

In acéstă reacțiune se desvoltă și Az O_2 din cauza reducereĭ aciduluĭ azotic prin hidrogen.

Proprietățĭ. Azotatul de argint cristalizézĕ în prisme drepte cu baza rombică. El se disolvă fórte bine în apă și în alcool.

La 218° se topesce și póte fi turnat în tiparurĭ (fig. 149) pentru a fi transformat în cilindriĭ.

La temperaturĭ maĭ înalte se descompune în O și AzO_2Ag iar maĭ sus în Ag, O și Az.

Azotatul de argint curat nu se alteréză la lumină; dacă este impur se înegresce prin acțiunea razelor solare prin faptul că e descompus în argint metalic (negru). Aceeașĭ descompunere o sufere și sub influența substanțelor organice (zahăr. etc.)

Întrebuințărĭ. El se întrebuințézĕ în fotografie, la facerea oglinḑilor și în medicină, ca caustic. Bastonașele de azotat de argint pórtă numele «piatra iaduluĭ».

Familia II cuprinde corpurile :

a) Ca, Sr, Ba
b) Be, Mg
c) Zn, Cd, Hg
d) Cu, Pb.

Tóte aceste elemente aŭ valența pereche, și sunt în genere bivalente. Hidrații lor sunt baze, pe când hidrații corpurilor din familia II-a (grupul I) sunt acidĭ; ast-fel :

S $(OH)_2$ = hidrat de sulf, *acid* hidrosulfuros
Ca $(OH)_2$ = hidrat de calciŭ, *bază*

Ele se combină cu corpurile din familia I și a II-a (grupul I) dând numerosĭ compușĭ; față de acelea ele sunt electropozitive : Ca Cl_2, Ca S, Zn I_2 Pb S, etc.

a) *Metale alcalino-teróse :* Ca Sr, Ba. *Considerațiunĭ generale.* Aceste corpurĭ se numesc *alcalino-teróse* din cauză că oxidiĭ lor se aséměnă și cu oxidiĭ metalelor alcaline (familia I) și cu aĭ celor teróse. (Aluminiŭ, familia IV-a).

Energia de combinațiune a acestor treĭ corpurĭ stă în raport di-

rect cu greutatea atomică, ca și la metalele alcaline. Ast-fel *Ba*, cu greutatea atomică, 136,8 descompune apa și se oxidéză cu mult mai ușor de cât *Sr*, (87,3) saŭ Ca (39,9). Hidratul de *Ba* e o bază cu mult mai puternică și mai solubilă în apă de cât hidratul de calciŭ. Carbonatul de Ba este fórte stabil, se topesce la roșu-alb fără a pierde mult CO_2, pe când carbonatul de calciŭ, se descompune prin căldură în CO_2 și Ca O. In tóte aceste cazurĭ stronțiul are proprietățĭ intermediare între Ba și Ca.

Următórele date termochimice ne arată raportul ce există între căldurile de formațiune ale acestor corpurĭ precum și apropierea lor de magneziŭ:

Mg, Cl_2 = 151,000 cal.	Mg, O, H_2O = 148,900 cal.	Mg, S, H_2O = — cal.
Ca, Cl_2 = 170,200 »	Ca, O, H_2O = 149,400 »	Ca, S, H_2O = 98,300 »
Sr, Cl_2 = 184,500 »	Sr, O, H_2O = 157,700 »	Sr, S, H_2O = 106,600 »
Ba, Cl_2 = 194,500 »	Ba, O, H_2O = 158,200 »	Ba, S, H_2O = 107,100 »

Stabilitatea mai mare a carbonatuluĭ de bariŭ, față cu ceĭ-l'alțĭ doĭ se explică prin date de aceeași natură:

Ca O, CO_2 = 42,500 cal; Sr O, CO_2 = 53,200 cal; Ba O, CO_2 = 55,900 cal.

Calciul.

Ca = 39,9.

Istoricul. Drwy obținu la 1808 calciul în același mod ca sodiul.
In urmă *Bunsen* și *Matthiessen* 'l obținură electrolizând clorura de calciŭ topită.

Starea naturală. Calciul e fórte răspândit în natură cu deosebire ca carbonat, sulfat și fosfat de calciŭ.

Prepararea. El se obține descompunênd la roșu, într'un creuzet de fer, iodura de calciŭ anhidră prin sodiŭ:

$$Ca\ I_2 + Na_2 = Ca + 2Na\ I.$$

Proprietățĭ. Calciul nu s'a putut obține în stare cu totul pură. El e un corp de colóre galbenă, cu luciŭ metalic, cu densitatea 1,6. Umedéla 'l hidratéză. Incălțit în contact cu aerul se aprinde și descompune apa la temperatura ordinară.

Clorul, bromul și iodul se combină direct cu Ca la temperatura ordinară. Sulfulu, vaporiĭ de fosfor și mercuriul se combină cu Ca numaĭ la temperatură înaltă.

Clorura de calciŭ, $CaCl_2$, se obține tratând carbonatul de calciŭ cu acid clorhidric:

$$CO_3\ Ca + 2H\ Cl = CO_2 + H_2O + Ca\ Cl_2$$

Ea cristalisézā în romboedriĭ cu $6H_2O$, este deliquescentă și făcênd un amestec de 3 părțĭ $Ca\ Cl_2$ cristalizată și două părțĭ zăpadă, temperatura scade la —48°. Ea e fórte solubilă în apă; temperatura de ferbere a soluțiuneĭ concentrate este 179°,5, când soluțiunea conține 325 gr., clorură în 100 gr. apă.

Incălțită fiind, se topesce în apa de cristalizare, ast-fel în cât la 200°, perde 4 molecule H_2O și se solidifică dând o masă porósă fórte higroscopică, care se întrebuințéză la uscarea gazelor; acésta se topesce la 719°.

Oxidul de calciŭ, Ca O, se obține calcinând marmora albă într'un creuzet de pământ la roșu deschis:

$$CO_3\ Ca = Ca\ O + Co_2$$

In industrie se obține în stare nu tocmaĭ pură și se numesce «*var nestins*». Pentru acest scop se calcinéză carbonații de calciŭ (pietrele de var) în *cuptóre intermitente* saŭ *continue*.

Cuptórele intermitente sunt făcute din zidărie ordinară (fig. 152). Ele se umplu cu bolovanĭ maĭ marĭ la partea inferióră, peste carĭ se pun alțiĭ maĭ micĭ până la gura superióră.

Cuptórele sunt încălțite cu lemne și maĭ rar cu *ligniță*. Cam după o săptămână calcinarea e complectă, cuptorul e lăsat să se răcéscă și descărcat pentru a fi umplut din noŭ. Aceste cuptóre sunt destul de răspândite la noĭ pe valea Prahoveĭ în susul Câmpineĭ, la Târgoviște și Câmpulung.

Cuptórele continue (fig. 153) aŭ forma conică, sunt maĭ înalte (10 m.) și se încălțesc printr'un focar lateral *b*. Se încarcă ca și cele d'întâiŭ cu piatră de var și după câte-va țile, când calcinarea e complectă se scot pietrele arse prin treĭ deschideri inferióre *c*, pe când pe gura de sus se adaogă din noŭ pietre de var.

Fig. 152. Cuptor intermitent.

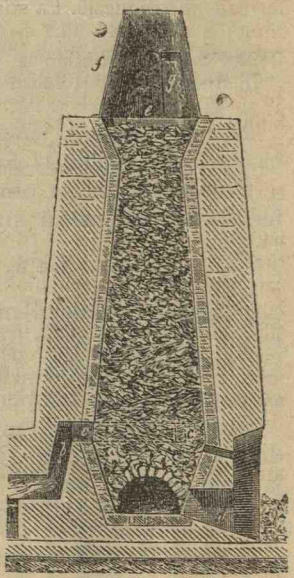


Fig. 153 Cuptor continuŭ.

Proprietățĭ. Oxidul de calciŭ e corp alb, amorf, infuzibil la 3000° (Moissan) și stabil la cele maĭ înalte temperaturĭ. Totuși la 3000° în presența carbonuluĭ, el e descompus în Ca și O. Calciul rămâne în acest cas ca carbură de calciŭ. Densitatea luĭ este 2,3. El atrage ume-

déla și CO_2 din aer, se crapă și se transformă în o pulbere albă, care e un amestec de hidrat și carbonat de calciŭ.

Pus în contact cu apa o absórbe cu putere, se crapă, se umflă și se pulveriséză desvoltând atâta căldură în cât temperatura luĭ se ridică la 300°. Dacă în oxidul de calciŭ s'a scobit maĭ dinainte o mică gaură, în care se pune pulbere de pușcă, acésta se aprinde de la sine, din causa temperaturei ridicate. Datele termochimice ne explică acéstă desvoltare de căldură: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 15{,}000$ cal.

Acéstă hidratare a oxiduluĭ de calciŭ se numesce stingerea varuluĭ. 1 L. apă la 0° disolvă 1 gr. 385 hidrat de calciŭ, iar la 100° nu disolvă de cât o gr. 578. Când apa conține în suspensinne o cantitate maĭ mare de hidrat de calciŭ, ea e colorată în alb și se numesce lapte de var.

Hidratul de calciŭ. $Ca(OH)_2$ e o pulbere albă cu densitatea 2,239. Soluțiunea luĭ înalbăstresce hârtia roșie de turnesol și absórbe CO_2 din aer, din care cauză se acoperă cu un strat subțire de CO_3 Ca.

Varul. Sunt maĭ multe varietățĭ de var:

a) *Varul gras* se obține prin calcinarea uneĭ petre de var curate. Când îl hidratăm el e unsuros la pipăit și forméză în varniță o pastă albă și legată. Acéstă varietate se obține la Târgoviște și la Câmpulung.

b) *Varul slab* se obține calcinând pietre de var, carĭ conțin argilă, oxid de fer saŭ de magneziŭ. La stingere nu desvoltă atâta căldură ca primul; pasta obținută e maĭ puțin albă și nu atât de legată ca a celuĭ d'întâiŭ. La noĭ se prepară pe valea Prahoveĭ.

c) *Varul hidraulic* se face prin calcinarea uneĭ pietre calcare, ce conține 10—30% argilă (marne calcaróse). Tratat cu apă se împetresce imediat și se întrebuințéză pentru facerea temeliilor la case și la construcțiĭ sub apă. Se fabrică pe valea Prahoveĭ și la Brăila.

d) *Cimentul* se obține calcinând pietre calcare, ce conțin 30—60% argilă. El se întărește în apă ca și ipsosul și póte fi întrebuințat la bolte, pavagiŭ, etc.

Tencueli se numesc amestecurĭ de var ordinar saŭ hidraulic și nisip, destinate a uni pietrele saŭ cărămidile cu care se fac construcțiile. Se crede că duritatea mare a tencuelelor se capétă prin transformarea hidratuluĭ de calciŭ în carbonat prin acțiunea bioxiduluĭ de carbon din atmosferă, iar argila în varurile negre (hidraulic și ciment) s'ar combina cu hidratul de calciŭ pentru a da un silico-aluminat de calciŭ insolubil și fórte dur.

Beton. Când tencuiala cu var hidraulic e pusă pe pietriș saŭ pietre marĭ, cu care formézĭ un bloc compact și solid. se numesce beton.

Sulfatul de calciŭ, SO_4 Ca, există în natură atât anhidru numit *anhidrită* saŭ *carstenită* cât și hidratul cu 2 mol. H_2O numit *gips*.

Anhidrita se póte obține evaporând la 100° apele selenitóse; ea se găsesce fórte adese-orĭ la noĭ la baza masivuluĭ de sare. In aerul umed se hidratézĭ.

Gipsul este fórte răspândit în natură în terenurile terțiare și în apropierea săreĭ geme (Câmpina, lângă salinele Doftana). El cristalizézĭ în prisme rombice oblice grupate în formă de fer de lance. Câte odată are struc-

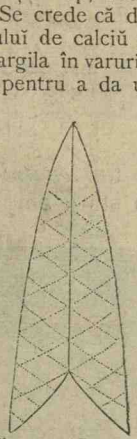


Fig. 154. Cristal de gips.

tura sacharoidă din cauza grupăreĭ de micĭ cristale. Când masa e albă și perfect translucidă se numesce *alabastru*.

Proprietățĭ. Sulfatul de calciŭ e puțin solubil în apă, ast-fel la 38° un litru de apă disolvă 2 gr. 14.

Incălțit la 135° gipsul perde apa de cristalizare și se transformă într'o pulbere amorfă de colóre albă numită *ipsos*. Acésta póte să reia apa de cristalizare desvoltând căldură și transformându-se într'o masă compactă. Incălțit la roșu el nu se maĭ hidratéză, iar la roșu alb se topesce și prin rĕcire se prezintă sub forma uneĭ mase cristaline.

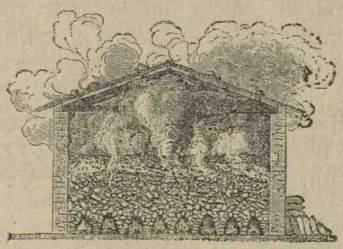


Fig. 155. Fabricarea ipsosuluĭ.

Ipsosul se prepară calcinând 10 — 12 ore gipsul la o temperatură, ce nu trebue să trécă peste 160° (fig. 155) El se macină în urmă și muiat cu apă servesce la facerea tencuelelor saŭ a diferitelor ornamente, când e turnat în forme.

Stuc. Ipsosul muiat cu apă, în care s'a disolvat puțin cleiŭ, formézĕ o tencuială compactă și dură, care se póte lustrui. Dacă la acésta se adaogă oxiță metalicĭ, carĭ pot să o coloreze în diferite moduri, ea servesce la facerea colónelor și pereților, imitând marmora.

Fosfatul neutru de calciŭ, $(Ph\ O_4)_2\ Ca_3$, există destul de rĕspândit în natură; ast-fel ósele conțin 80—82% fosfat tricalcic El există în *apatită* combinat cu florura de calciŭ $(3(Ph\ O_4)_2\ Ca_3 + Ca\ Fl_2)$ în cantitate de 80 %. *Fosforita* conține 50—90% fosfat amestecat cu silicat de calciŭ. *Coprolitele* conțin acest fosfat în cantitate destul de mare.

Fosfatul tricalcic e pulbere albă, solubilă în apă acidulată cu CO_2 saŭ H Cl. El se întrebuințézĕ la fabricarea fosforuluĭ și a *suprafosfatuluĭ* (fosfat tetraacid) de *calciŭ*, care este fórte întrebuințat pentru îngrășarea pămîntuluĭ, și care se obține tratând fosfatul cu acid sulfuric :

$$(Ph\ O_4)_2\ Ca_3 + 2SO_4\ H_2 = 2SO_4\ Ca + (Ph\ O_4)\ Ca\ H_4$$

Suprafosfat=fosfat tetraacid de calciŭ.

Se maĭ cunósce *fosfatul monocalcic* $Ph\ O_4\ Ca\ H$ care se obține tratând fosfatul bisodic cu $Ca\ Cl_2$.

$$Ph\ O_4\ Na_2\ H + Ca\ Cl_2 = Ph\ O_4\ Ca\ H + 2\ Na\ Cl$$

Carbonatul de calciŭ, $CO_3\ Ca$, este fórte rĕspândit în natură. Există în state amorfă : *calcar* și *cretă;* saŭ cu aspectul cristalin ca : *marmora sacharoidă;* saŭ cristalizat în romboedriĭ ca : *spat de Islanda;* saŭ în prisme rombice drepte ca: *aragonita*. El se maĭ găsesce combinat cu carbonatul de magneziŭ în *dolomie*.

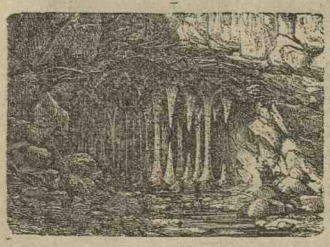


Fig. 156. Grota cu stalactite și stalagmite.

Carbonatul neutru de calciŭ se disolvă fórte puțin în apă; 1 litru de apă disolvă abia 0 gr., 0025 de acest corp, iar dacă apa e încărcată cu CO_2, un litru disolvă 0 gr. 88. Acésta explică pentru ce apele de isvóre sunt maĭ avute în carbonat de

calciŭ și de ce în grote se formézā *stalactite* și *stalagmite*. In acest caz se formézā carbonat acid de calciŭ, care în contact cu aerul se împarte în CO_2, H_2O și CO_3Ca, care se depune adese-orĭ sub forma cristalină:

$$\begin{matrix} OH \\ CO \\ \quad O \\ \quad O \\ CO \\ OH \end{matrix} > Ca = CO_3Ca + CO_2 + H_2O$$

Tot în acest mod se fac incrustațiunile în apele incrustante ca Sprudel la Carlsbad, Saint-Allyre în Franța, etc.

Carbonatul fiind calcinat se descompune în CO_2 și Ca O. Incălḑit sub presiune în vase închise, disociarea nu se face în mod complect și el se topesce parțial transformându-se în marmoră.

Intrebuințări. Se întrebuințézā în construcțiunĭ, la facerea pietrelor litografice, la facerea ornamentelor, când are structură cristalină și la prepararea varuluĭ și a bioxiduluĭ de carbon (apa gazósă).

Silicatul de calciŭ SiO_3Ca, se găsesce în natură în mase albe cristaline și se numesce *Wollastonită*. El e o parte constitutivă a unuĭ mare numĕr de silicați naturalĭ și aĭ *sticleĭ*, care e un silicat artificial.

Sticla. Silicațiĭ de potasiŭ și sodiŭ se topesc fórte ușor la cald și se disolvă în apă. Silicatul de calciŭ, aluminiŭ, fer și plumb se topesc fórte greŭ, aŭ tendință de a cristaliza prin rĕcire și sunt insolubilĭ în apă. Dăcă amestecăm însă un silicat alcalin cu unul teros saŭ de plumb, obținem o masă insolubilă în apă, transparentă, care se topesce la o temperatură mijlocie și e fórte puțin alterabilă prin apă și acidĭ, acésta este sticla.

Ea e cunoscută din timpurile cele maĭ vechĭ. Ast-fel pe unele temple egiptene se vĕd desemnate micĭ fabricĭ de sticlă, ce aŭ existat pe la anul 1703 înaintea ereĭ nóstre.

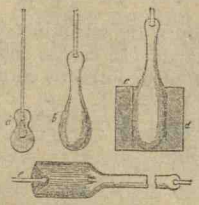


Fig. 157. Diferitele faze de fabricațiune ale uneĭ buteliĭ.

Fig. 158. Interiorul uneĭ fabricĭ de sticlă.

Pentru a obține sticla se topesce într'un cuptor special nisip fin saŭ cuarț pulverizat împreună cu cretă saŭ var și carbonat de sodiŭ saŭ de potasiŭ, iar pentru sticla greŭ fuzibilă miniŭ. Lucrătoriĭ prin ajutorul unor țevĭ de fier garnite în lungul lor iaŭ din sticla topită o cantitate óre-care, în care suflă aer și 'ĭ daŭ ast-fel diferite forme după tiparul în care o pun.

Geamurile sunt făcute aprópe în acelașĭ mod: lucrătorul suflă nisce cilindre lungĭ de sticlă, carĭ sunt retezate la capete și tăiate în lung pe o parte. Pus pe o placă caldă de fer, cilindrul se desface într'o placă de sticlă.

Se deosibesc următórele varietățĭ de sticlă:

Sticla de sòdiŭ e un silicat dublu de calciŭ și sodiŭ; e ușor fuzibilă, puțin cam verdue când o privim în spărtură și se întrebuințéză pentru geamurĭ și oglindĭ.

Sticla de potasiŭ e un silicat de calciŭ și potasiŭ; e perfect incoloră și transparentă, ușóră, greŭ fuzibilă și puțin alterabilă. Acésta se maĭ numesce și *sticlă de Boemia* și se întrebuințéză pentru pahare, sticle și vase de laborator. *Crownglas* este o sticlă de Boemia curată, maĭ avută în potasiŭ și calciŭ și se întrebuințéză pentru fabricarea instrumentelor optice.

Sticla de plumb este un silicat de potasiŭ și plumb. *Cristalul* este sticla cea maĭ puțin avută în plumb. *Flintglas* conține maĭ mult plumb de cât cristalul, e fórte limpede și mult maĭ refringent de cât sticla ordinară. Din el se fac instrumentele optice (lentile, prisme) iar cristalul se întrebuințéză pentru diferite obiecte de artă.

Strassul conține și maĭ mult plumb de cât cele precedente și puțină anhidridă borică. El e maĭ dens și maĭ refringent de cât cele-l'alte feluri de sticlă; se întrebuințéză pentru imitarea diamantuluĭ și a pietrelor prețióse.

Smaltul e o sticlă de plumb făcută netransparentă prin amestecarea bioxiduluĭ de staniŭ saŭ fosfatuluĭ de calciŭ în masa eĭ, saŭ colorată prin diferițĭ oxidĭ metalicĭ.

Resturile din diferite varietățĭ de sticlă, topite împreună, sunt amestecate cu puțină argilă și nisip feruginos, în cât conțin și silicat de aluminiŭ și de fer din care cauză sunt ușor fuzibile, colorate în verde din cauza silicatuluĭ feros și se atacă de acidĭ. Din acéstă sticlă se fac sticlele ordinare. Acéstă sticlă se póte decolora, adăogându-i-se în timpul topireĭ puțin $Mn\ O_2$.

Acesta transformă silicatul feros în silicat feric, care nu maĭ e verde ci puțin gălbuĭ. In acelașĭ timp se formézĕ și un silicat de mangan de colóre violetă. Colórea violetă a acestuia și cea galbenă a silicatuluĭ de fer sunt complimentare și se neutralizézĕ; ast-fel rĕmâne sticla aprópe incoloră. Sticlele colorate se fac amestecându-se diferițĭ oxidĭ metalicĭ în masa topită a silicaților: oxidul de crom și cupru coloréză în verde, oxidul de cobalt, albastru; suboxidul de cupru, roșu ca rubinul, etc.

Stronțiul.

$$Sr = 87{,}3$$

Există în natură ca carbonat (stronțianita) și ca sulfat (celestina). El a fos izolat la 1808 de Davy.

Bunsen și *Matthiessen* l'aŭ preparat electrolizând clorura de stronțiŭ topită.

Stronțiul e un metal galben, de colóre maĭ închisă de cât calciul, cu densitatea 2,5. El se oxidézĕ la aer și descompune apa la rece, formézĕ ca și calciul un oxid Sr O și un bioxid $Sr\ O_2$.

Azotatul de stronțiŭ, $(Az\ O_3)_2\ Sr$, este solubil în alcool și coloréză flacăra în roșu. El se întrebuințéză la facerea foculuĭ bengal roșu.

Bariul.

$$Ba = 136{,}8$$

Există în natură ca carbonat (witerita) și ca sulfat (baritina). El a fost indicat

de *Scheele* la 1774. *Davy* la 1808 și în urmă *Bunsen* l'a izolat ca și pe stronțiŭ Bariul e un metal greŭ, de colóre galbenă, cu luciŭ argintiŭ, cu densitatea 3,6. El descompune apa la temperatura ordinară.

Oxidul de bariŭ, Ba O se prepară calcinând într'un vas de porcelan azotatul de bariŭ.

$$2(Az\ O_3)_2\ Ba = 2Ba\ O + 4Az\ O_2 + O_2.$$

El este un corp spongios, friabil, de colóre cenușie; nu se topesce și nu se descompune prin căldură. Densitatea luĭ este 4. Aruncat în apă se hidratéză, producênd un sgomot ca al feruluĭ roșu.

Productul hidratăreĭ este hidratul de bariŭ Ba $(OH)_2$, care e o bază puternică și atrge CO_2 din atmosferă.

Bioxidul de bariŭ, Ba O_2. Dacă încălḑim oxidul de bariŭ într'un curent de aer umed, lipsit de CO_2, obținem bioxid de bariŭ. Acesta e spongios ca și oxidul. La roșu se descompune dând oxid de bariŭ și oxigen, iar cu acidiĭ dă apă oxigenată.

Azotatul de bariŭ, $(Az\ O_3)_2$ Ba, se întrebuințéză în pirotechnie, fiind-că colorézā în verde.

b) Be, Mg. *Considerațiunĭ generale.* Magnesiul prin proprietățile sale ocupă un loc intermediar între metalele alcalino-teróse, zinc și cadmiŭ.

El se deosebesce de cele d'întâiŭ prin solubilitatea sulfatuluĭ sĕŭ, care cristalizéză cu 7 mol. H_2O ca și cel de zinc și prin puțina solubilitate a hidratuluĭ sĕŭ. Oxidul luĭ e maĭ stabil de cât al zinculuĭ și nu póte fi redus prin cărbune, ceea ce-l apropie maĭ mult de metalele alcaline. Energia sa de combinațiune 'l apropie mult de metalele alcaline și-l depărtéză de Zn și Cd (vedĭ pag. 168).

Magneziul

Mg=23,9.

Istoricul. Bergman și *Margraff* aŭ deosebit maĭ întâiŭ magnezia (Mg O) de calce (Ca O). Magneziul a fost obținut în stare de amalgam de *Davy* la 1808. *Bussy* la 1829 izolă magneziul descompunênd clorura de magneziŭ prin potasiŭ. La 1845 *Bunsen* îl prepară electrolizând clorura de magneziŭ topită.

Starea naturală. Există sub forma de clorură în apele minerale și în minele de la Stassfurth. Maĭ există: ca carbonat *(Giobertita)* saŭ ca carbonat de magneziŭ și calciŭ *(dolomia)*, ca sulfat în óre-carĭ ape minerale precum la Epsom (Anglia) și la noĭ la Cozla (Piatra). Se maĭ găsesce în o mulțime de silicați ca: Olivina ($Si\ O_4\ Mg_2$), Serpentina ($Si_2\ O_7\ Mg_2 + 2H_2\ O$), Talcul ($Si_5\ O_4\ Mg_4$), Spuma de mare ($Si_3\ O_8\ Mg_2 + 2H_2\ O$), augita, hornblenda, etc.

Preparația. Deville și *Caron* aŭ indicat un procedeŭ practic pentru a-l prepara topind împreună clorura de magneziŭ anhidră cu sodiŭ, la care se adaogă ca topitor fluorura de calciŭ, clorura de potasiŭ și clorura de sodiŭ:

$$2Mg\ Cl_2 + 2Na_2 = Mg_2 + 4Na\ Cl.$$

Metalul se purifică distilându-se într'un curent de hidrogen.

Proprietăți. Magnesiul e alb ca argintul, maleabil și ductil, cu densitatea 1,75. El cristalizéză în octaedrii, se topesce la 800° și distilă la 1000°. Clorul, bromul și iodul se combină la cald cu magneziul, desvoltând căldură și lumină. El nu se alteréză în aer uscat, se oxidéză în aer umed. La cald arde în contact cu aerul saŭ oxigenul, producênd o lumină intensă. Un fir cu o grosime de $0^{mm.},297$ desvoltă o lumină egală cu lumina a 74 lumînări de stearină. Din acéstă cauză este întrebuințat pentru semne în timpul nopței și pentru fotografiarea grotelor, templelor, etc.

El descompune cu încetul apa, mai cu sémă sub influența acizilor slabi.

Oxidul de magneziŭ, Mg O, e o pulbere albă, infuzibilă, cu densitatea 2,3, fórte puțin solubilă în apă; 1 Litru de apă disolvă $0^{gr.},1$—$0^{gr.},2$ de acest corp, dând hidratul de magneziŭ $Mg(OH)_2$, care înalbăstresce puțin hârtia de turnesol. El se întrebuințéză în medicină și se obține prin calcinarea carbonatului.

Sulfatul de magneziŭ, $SO_4Mg + 7H_2O$, numit *sare amară,* cristaliséză în prisme rombice drepte. La aer este eflorescent, iar la 210° pierde tótă apa de cristalizare. El e fórte solubil în apă, căreia 'i dă gust amar și se prepară tratând carbonatul de calciŭ și magneziŭ *(Dolomia)* cu SO_4H_2.

$$CO_3Mg + CO_3Ca + 2SO_4H_2 = \underset{\text{Solubil.}}{SO_4Mg} + \underset{\text{Insolubil.}}{SO_4Ca} + 2CO_2 + 2H_2O$$

Fiind cu mult mai solubil, sulfatul de magneziŭ se separă prin filtrare, soluția se concentréză și se depune în cristale.

El e întrebuințat ca purgativ în medicină.

Carbonatul de magneziŭ, CO_3Mg se găsesce în natură și se numesce *giobertită.* Tratând o soluțiune de sulfat de magneziŭ cu carbonat de sodiŭ saŭ potasiŭ se desvoltă puțin CO_2 și se precipită o substanță, albă numită în medicină «*magnezia albă.*» Acesta e un corbonat bazic: $C_4O_{16}Mg_5H_2 + 4H_2O$. Luând acest corp cu apă și tratându-l cu CO_2 el se disolvă transformându se în carbonat neutru, care după cât-va timp se depune în cristale cu câte 2 molecule de apă: $CO_3Mg + 3H_2O$.

Carbonatul neutru se descompune la 300° în Mg O și CO_2.

c). Zn, Cd, Hg. *Considerațiuni generale.* Relațiunile ce există între aceste corpuri se pot vedea din alăturatul tabel:

	Zn	Cd	Hg
Greutatea atomică . .	64,9	111,9	199,8
Densitatea	7,1	8,6	43,6
Temperatura topirei .	412°	315°	—50°
» fierberei	940°	765°	360°

Se observă, că densitatea cresce în raport cu greutatea atomică, pe când temperatura topireĭ și temperatura fierbereĭ scade întocmaĭ ca la corpurile de familia I în raport cu crescerea greutățeĭ atomice.

Zn și Cd se aséménă fórte mult între eĭ, apropiindu-se mult de Mg, de care se deosebesc prin energia de combinație, care e maĭ mică de cât la Mg și prin stabilitatea mică a oxidilor lor.

Corpurile acestea (Zn, Cd, Hg) aŭ moleculele formate dint'un singur atom. Mercuriul se apropie puțin de magneziŭ, formând sulfați dubliĭ de Hg și K întocmaĭ ca și magneziul și zincul : (SO_4 Hg. SO_4 K_2 + $6H_2$ O).

Energia de combinație a acestor corpurĭ descresce cu cât greutatea atomică e maĭ mare; ast-fel oxidul de mercur se descompune la cald în O și Hg pe când oxidul de zinc rezistă. Urmĕtórele date termochimice ne arată în mod vĕdit acéstă descrescere a energieĭ, precum și diferința între aceste copurĭ și magneziŭ.

Mg, Cl_2 = 151,000 cal.;	Mg, O = 145,000 cal.;	Mg, S = — cal.
Zn, Cl_2 = 97,200 »	Zn, O = 86,400 »	Zn, S = 41,300 »
Cd, Cl_2 = 93,200 »	Cd, O = 66,400 »	Cd, S = 33,900 »
Hg, Cl_2 = 63,100 »	Hg, O = 30,600 »	Hg, S = 16,800 »

Hg diferă de Cd și Zn prin faptul că póte da compușĭ, în care e monovalent, servesce prin urmare de transiție între aceste corpurĭ și cupru, de care se apropie și prin proprietățile compușilor, la care dă nascere (H^I_2Cl— Clorura mercurósă).

Zincul.

Zn = 46,9

Istoricul. El a fost cunoscut din timpurile cele maĭ vechĭ în Indiĭ și în China, de unde s'a introdus în Europa pe la începutul secoluluĭ al XII-lea. La 1743 englezul *Champion* deschise întâia uzină de zinc la Bristol, aflând de la un chinez secretul preparațiuneĭ acestuĭ corp.

Starea naturală. Există în natură sub forma de: oxid (zincita), sulfură (blenda), carbonat (calamina), carbonat cu silicat (smithsonita) etc.

Prepararea. Din cauză că zincita este fórte rară, se întrebuințéză pentru prepararea zinculuĭ calamina și blenda. Ambele acestea sunt maĭ întâiŭ calcinate la aer. Calamina se descompune în oxid de zinc și CO_2, iar blenda se transformă în oxid de zinc și SO_2.

$$\underset{\text{Calamina}}{CO_3\ Zn} = CO_2 + Zn\ O$$

$$\underset{\text{Blenda}}{2Zn\ S} + 3O_2 = 2SO_2 + 2Zn\ O$$

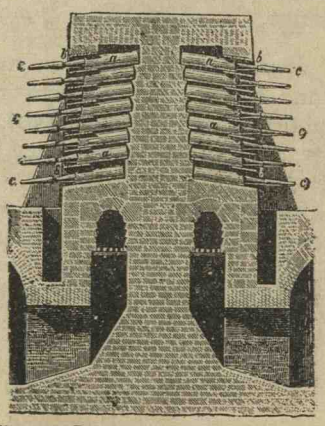


Fig. 150. Prepararea zinculuĭ la Vieille-Montagne.

Oxidul de zinc, ce se formézĕ este calcinat cu cărbune.

$$Zn\ O + C = Zn + CO$$

Modul în care se face acéstă calcinare diferă după localităţi.

La Vieille-Montagne (Belgia) se întrebuinţézĕ nisce retorte de pămînt refractar *a* (fig. 159), puse câte 48 într'un cuptor şi câte 4 de aceste cuptóre lângă un coş înalt. Zincul produs în ele se condenséză în vasele de fer *b c*, de unde e scos la fie-care douĕ ore.

In Silezia amestecul e pus într'un vas de fontă M (fig. 160), iar zincul distilă prin A şi se condenséză în vasul O.

Aceste douĕ metode se numesc *per ascensum* fiind-că zincul distilă din vasul încălţit.

In Anglia amestecul se introduce în creuzetul I (fig. 161) care e încălţit de jur împrejur. El are o deschidere la partea inferióră prin care pătrunde tubul *h*. Deschiderea superióră a tubuluĭ se astupă cu un dop de lemn, care se carbonizéză în timpul încălţireĭ. Vaporiĭ de zinc trec prin acest dop carbonizat, se condenséză în *h* şi zincul curge în vasul g. Din cauza acésta metoda se numesce *per descensum*.

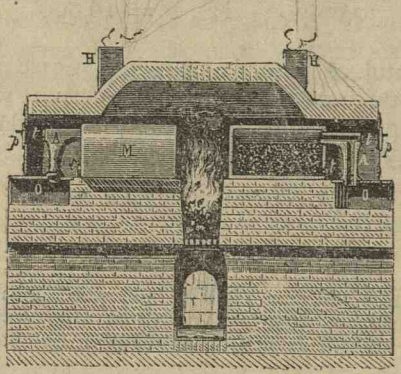


Fig. 160. Prepararea zinculuĭ în Silezia.

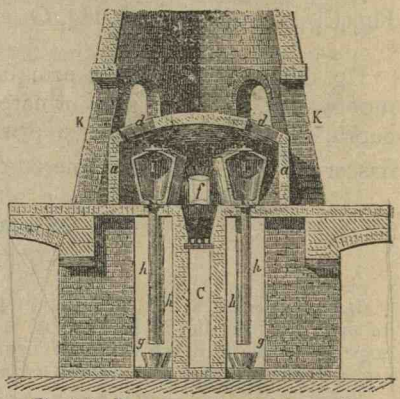


Fig. 161. Prepararea zinculuĭ în Anglia.

Proprietăţi. Zincul e un metal alb-albăstruĭ, cu structură cristalină. Când e pur e puţin ductil şi maleabil şi se póte transforma în foĭ subţiriĭ cu deosebire la 150°. La 205° devine atât de sfărămăcios încât póte să fie pulverizat. Densitatea luĭ e 6,87. El se topesce la 415° şi ferbe la 1040°.

Zincul nu se oxidéză în aer uscat la temperatura ordinară, în aer umed se acoperă cu un strat subţire de carbonat bazic care 'l opresce a se oxida maĭ departe. El descompune apa peste 100°. Incălţit la roşu în contact cu aerul se oxidéză, arde şi dă oxidul de zinc alb şi uşor care se ridică în aer.

Acidiĭ 'l atacă producênd săruri şi hidrogen liber:

$$SO_4\ H_2 + Zn = SO_4\ Zn + H_2$$

Tot asemenea bazele puternice se combină cu zincul formând săruri numite *zincați;* ast-fel:

$$Zn + 2KOH = Zn\,O_2\,K_2 + H_2$$

Zincat de potasiu.

Intrebuințări. El servesce pentru acoperișuri sub forma de table, cu o grosime de $0^{mm},87$, de asemenea pentru facerea multor vase, ornamente, statui, etc. El intră în compoziția *alamei* și se întrebuințéză pentru facerea *«feruluĭ galvanizat»*.

Oxidul de zinc, Zn O, se prepară calcinând carbonatul de zinc, saŭ arḑând zincul în contact cu aerul atmosferic.

Pentru acésta zincul se înfierbîntă în vasele de pămînt C (fig. 162). iar vaporiĭ sĕĭ se oxidéză arḑând într'un curent de aer G. Oxidul format se condenséză într'o serie de cutiĭ M.

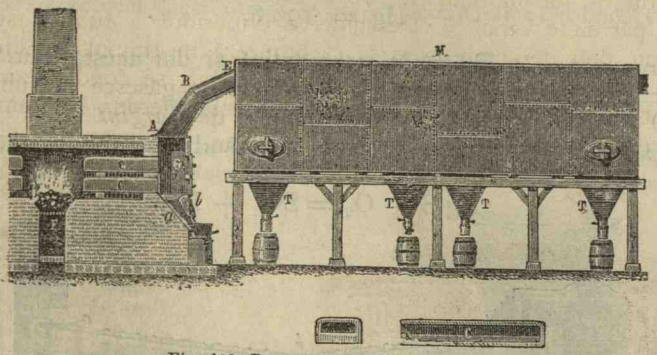


Fig. 162. Prepararea oxiduluĭ de zinc.

Cel maĭ ordinar se depune în primele cutiĭ și se numesce *«alb de zinc»*, iar cel maĭ fin se depune în ultimele cutiĭ și se numesce *«alb de zăpadă»*.

Oxidul de zinc se îngălbenesce prin căldură și-și reia colórea albă prin rĕcire.

El face parte din grupa oxiḑilor numiți *«indiferenți»*, din cauză că se combină și cu hidrații aciḑi și cu hidrații baziciĭ.

$$Zn\,O + 2Az\,O_3\,H = (Az\,O_3)_2\,Zn + H_2\,O.$$
$$Zn\,O + 2KOH = Zn\,O_2\,K_2 + H_2\,O.$$

Intrebuințare. Oxidul de zinc se întrebuințéză cu succes în pictură în locul albuluĭ de plumb (CO_3Pb). El e maĭ bun de cât acesta, căcĭ nu se înegresce niciodată. Fiind fiert cu oleŭ la 200° el servesce la văpsirea lemnelor, pietrelor, peretilor, etc.

Sulfat de zinc, $SO_4\,Zn + 7H_2\,O$, se prepară calcinând sulfura de zinc (blenda) saŭ disolvând zincul în acid sulfuric. El cristalizéză în prisme rombice, este eflorescent și se disolvă în $2\,^1/_2$ părți apă, dându-ĭ acesteia un gust acru. Calcinat fiind la 238° pierde apa și la roșu se descompune în SO_2, $H_2\,O$ și Zn O.

El se întrebuințéză în medicină.

Cadmiŭ.

Cd = 111,7.

El a fost descoperit de *Stromeyer* și *Herman* la 1818. Se găsesce adese-orĭ împreună cu zincul. Cadmiul se obține ca și zincul, de care se separă în timpul distilăriĭ prin faptul că e maĭ volatil de cât zincul.

El e un metal alb, móle, maleabil și fórte ductil, cu densitatea 8,60 și cristalizéză în octaedriĭ regulațĭ, Se topesce la 315° și fierbe la 770°; vaporiĭ luĭ sunt otrăvitorĭ. La roșu descompune apa, se oxidéză într'un curent de aer, ardênd cu o flacără brună.

Cadmiul formézĕ derivațĭ ca și zincul. Sulfura luĭ (Cd S) e de colóre galbenă și se întrebuințézĕ în pictură.

Mercuriul = Hidrargirul

Hg = 199,8.

Starea naturală. Există în stare nativă si din acéstă cauză a fost cunoscut încă din anticitate. Cu deosebire se găsesce ca sulfură *(cinabru)* Este cunoscut la noĭ sub numele de «*argint viŭ*».

Prepararția. Mercurul se prepară calcinând cinabrul în contact cu aerul:

$$Hg\,S + O_2 = SO_2 + Hg.$$

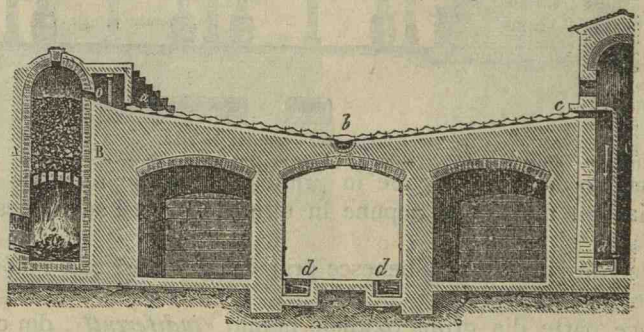


Fig. 163. Prepararea mercuriuluĭ a Almaden (Spania.)

Modul în care se face calcinarea diferă după localităț̆ĭ.

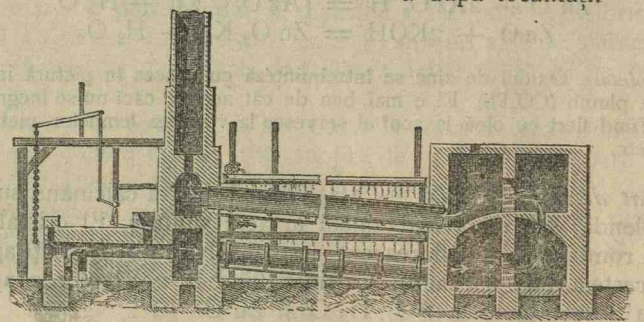


Fig. 164. Prepararea mercurului la Idria (Iliria).

La *Almaden* (Spania) cinabrul e introdus în cuptorul AB (fig. 163). Bioxidul de sulf și vaporii de mercur trec prin *o* într'o serie de ulane de pământ ars *a b c*, care formează un canal în care vaporii de mercuriu se condenzează și se adună în *b*, curgênd atât din *a* cât și din *c*. Vaporii de bioxid de sulf trec în camera C, care are la partea inferióră vasul cu apă *d*. In acéstă apă se opresc ultimii vapori de mercuriu, iar SO_2 ese afară pe coș.

Instalațiile mai noue, ca la *Idria în Iliria*, calcinéză cinabru într'un cuptor mic (fig. 164), de unde SO_2 și vaporii de mercuriu trec pentru a se răci printr'un tub de fier, puțin înclinat, în 4 camere și de acolo prin alt tub în coș. Cele doue tuburi de fier sunt răcite prin apă rece, din cauza acésta mercuriul se adună în camere.

In Bavaria procedeul de preparare se bazéză pe calcinarea cinabruluĭ cu oxid de calciu.

$$4Hg\,S + 4Ca\,O = 4Hg + 3Ca\,S + SO_4\,Ca.$$

Sulfura și sulfatul de calciu, ce se obțin, sunt întrebuințate pentru îngrășarea pământuluĭ.

Se mai estrage mercuriul în Japonia, China, Mexic, Peru, în California la St. José etc., iar în Europa în: Boemia, Serbia și Rusia (Caucas, districtul Daghestan).

Ori-care ar fi proveniența luĭ, mercuriul se distilă pentru a fi separat de alte metale, ce póte conține în disoluție. Acéstă distilație se face într'un vas de fier (fig. 165.) Mercuriul curat se condenséză sub apă.

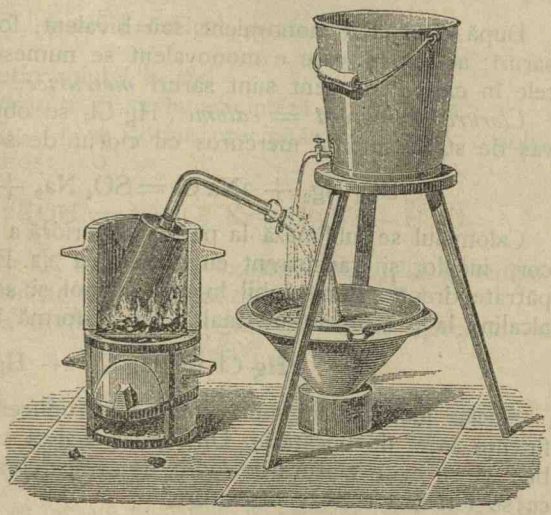


Fig. 165. Distilarea mercuriului.

Proprietăți. El e singurul metal lichid la temperatura ordinară, are luciu metalic, densitatea 13,596 la 0°. La −40° cristaliséză în octaedrii, grupați în dendrite, iar la 360° fierbe dând vapori otrăvitori.

El emite vapori la ori-ce temperatură. Faraday, punênd o fóie de aur deasupra mercuriuluĭ dintr'un vas, observă că după cât-va timp fóia se înălbise prin faptul că mercuriul evaporat se combinase cu aurul dând un amalgam. *Boussingault* și *Merget* dovediră că mercuriul emite vapori chiar în stare solidă; astfel o hârtie udată cu o soluțiune de azotat de argint amoniacal și pusă într'o cameră în care se află o mică cantitate de mercur, se înegresce prin reducerea azotatuluĭ de argint.

Mercuriul se oxidéză cu încetul la aer umed, dând o cóje subțire

de suboxid (Hg_2O) iar la temperatura fierbereĭ se oxidéză cu multă ușurință, dând oxidul roșu. In aceleași condițiĭ se obține o sulfură négră prin acțiunea sulfuluĭ, care prin sublimare dă cinabrul artificial. Clorul atacă mercuriul la rece, dând Hg Cl saŭ $HgCl_2$. Acidul sulfuric și clorhidric nu-l atacă la rece.

Fierbêndu-l cu acid sulfuric se disolvă dând sulfat de mercur și bioxid de sulf. Acidul azotic, chiar diluat, 'l disolvă la rece dând AzO_2 și azotat mercuros, iar la cald dă azotat mercuric:

la rece: $Hg + 2AzO_3H = AzO_3Hg^{I} + AzO_2 + H_2O$

Azotat mercuros

la cald: $Hg + 4AzO_3H = (AzO_3)_2Hg^{II} + 2AzO_2 + 2H_2O$

Azotat mercuric

Mercuriul disolvă multe metale, formând cu ele nisce aliage numite *amalgame*. Cu potasiul și sodiul combinația se face cu desvoltare de căldură și lumină.

Intrebuințărĭ. Este metalul cel maĭ întrebuințat în fizică. El se întrebuințéză în metalurgie la extracțiunea argintuluĭ și auruluĭ. El se întrebuințéză în industrie și în medicină și e un corp otrăvitor.

După cum el e monovalent saŭ bivalent, formézăă douĕ felurĭ de sărurĭ; acelea în care e monovalent se numesc *sărurĭ mercuróse*, iar cele în care e bivalent sunt sărurĭ *mercurice*.

Clorura mercurósă = *calomel*, Hg Cl, se obține încălțind într'un vas de sticlă sulfatul mercuros cu clorur de sodiŭ:

$$SO_4Hg_2 + 2NaCl = SO_4Na_2 + 2HgCl$$

Calomelul se subliméză la partea superióră a balonuluĭ. Acésta e un corp incolor și transparent cu densitatea 7,2. El cristaliséză în prisme pătrate drepte. E insolubil în apă, alcool și acidĭ diluațĭ: Clorurile alcaline la o temperatură înaltă 'l transformă în modul următor:

$$2HgCl = HgCl_2 + Hg$$

Acelaș lucru se întêmplă când 'l introducem în stomac sub influența săreĭ de bucătărie. Din cauza acésta când se iea calomel trebue să se evite clorura de sodiŭ, de óre-ce clorura mercurică ($HgCl_2$) ce se formézăă e fórte otrăvitóre.

Calomelul sa întrebuințéză în medicină.

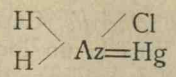
Clorura mercurică = *Sublimatul corosiv*, $HgCl_2$, se obține încălțind sulfatul mercuric cu clorura de sodiŭ:

$$SO_4Hg + 2NaCl = SO_4Na_2 + HgCl_2$$

Este corp solid, incolor, cu densitatea 5,4; se topesce la 265° și se sublimă la 295°; apa disolvă la 10°, 6 gr. 57 de acéstă sare, alcoolul și eterul o disolvă maĭ bine.

Ea e fórte otrăvitóre: câte-va centigramme omóră un om. Turnând

o soluțiune de $Hg\ Cl_2$ peste amoniac, se obține un precipitat alb a cărui compoziție e următórea:



Clorura de mercuramoniŭ.

și care se numesce *precipitat alb.*

Intrebuințarea. Se întrebuințéză pentru conservarea colecțiunilor de sciințe naturale saŭ de anatomie din cauza proprietăților sale antiseptice fórte pronunțate. Se maĭ întrebuințéză și în medicină. În cazurĭ de otrăvire se dă ca contra otravă albușul de oŭ, cu care $Hg\ Cl_2$ formézĕ un compus insolubil saŭ sulfura de fer próspĕtă, care precipită mercuriul și prin clorura ferósă, care se formézĕ irită stomacul și produce vĕrsăturĭ.

$$Hg\ Cl_2 + Fe\ S = Hg\ S + Fe\ Cl_2.$$

Iodura mercurósă, $Hg\ I$, se obține sdrobind împreună 127 gr. iod cu 200 gr. mercuriŭ. Ea e o pulbere verde, se descompune ușor sub influența lumineĭ, în mercuriŭ și $Hg\ I_2$.

Iodura mercurică, $Hg\ I_2$ se obține precipitând o soluțiune de clorură mercurică cu iodura de potasiŭ:

$$Hg\ Cl_2 + 2K\ I = Hg\ I_2 + 2K\ Cl.$$

E un corp roșu, puțin solubil în apă.

Amêndouĕ sunt otrăvitóre și se întrebuințéză în medicină.

Oxidul mercuros, $Hg_2\ O$, se obține precipitând cu KOH o soluțiune de azotat mercuros:

$$2Az\ O_3\ Hg + 2KOH = 2Az\ O_3\ K + Hg_2\ O + H_2\ O$$

Oxidul mercuric, $Hg\ O$, se prepară oxidând mercuriul la temperatura fierbereĭ; în cazul acesta e cristalizat și roșu.

Se maĭ póte obținea tratând o soluțiune de azotat mercuric cu KOH; în cazul acesta e o pulbere amorfă, galbenă.

Sulfura mercurósă $Hg_2\ S$, e de colóre négră și se obține tratând o sare mercurósă cu $H_2\ S$:

$$2Az\ O_3\ Hg + H_2\ S = 2Az\ O_3\ H + Hg_2\ S$$

Sulfura mercurică $Hg\ S$, se prepară sublimând un amestec făcut cu 6 părțĭ mercuriŭ și o parte sulf; în cazul acesta e roșietică și cristalizată (prisme hexagonale saŭ romboedriĭ).

Ea se întrebuințéză în pictură și la fabricarea cereĭ roșiĭ pentru sigilat.

Azotatul mercuros, $Az\ O_3\ Hg$, se prepară disolvând mercuriul în acid azotic diluat, la rece.

Azotatul mercuric $(Az\ O_3)_2\ Hg$ se obține disolvând mercuriul în acid azotic, la cald.

Sulfatul mercuros, $SO_4\ Hg_2$, se produce încălțind acidul sulfuric concentrat cu un esces de mercur. Se întrebuințéză pentru prepararea calomeluluĭ și pentru óre-care elemente electrice.

Sulfatul mercuric, SO_4 Hg, se obține disolvând mercuriul într'un esces de acid sulfuric.

d) Cu, Pb. *Considerațiuni generale.* Cuprul cu plumbul sunt lăsați la finele familiei a doua și puși la un loc, deși nu aŭ asemĕnare între dînșii de cât numaĭ în ce privesce bazicitatea carbonaților lor. Cuprul se apropie maĭ mult de Zn, Cd și Hg, iar plumbul ar puté să ocupe ultimul loc după staniŭ în familia a IV-a a metaloidilor (C, Si, Ge, Sn), cu care are mare asemĕnare.

Cuprul prin sărurile sale la minimum (cupróse) se apropie fórte mult de mercuriŭ (sărurile mercuróse), dar se deosebesce de acesta prin faptul că-'și păstrézĕ bivalența sa în tóte combinațiunile.

$Hg^{I}\ Cl$ — Clorura mercurósă.

$Cl - Cu^{II}_{2} - Cu^{II} - Cl$ — Clorura cuprósă.

Densitatea vaporilor acestor clorure arată că molecula clorureĭ mercuróse e făcută din un atom de clor și unul de mercuriŭ, iar a clorureĭ cupróse e făcută din 2 atome clor și 2 atome de cupru.

Cuprul (Arama.)

$Cu = 63{,}2.$

El e cunoscut încă din anticitate cu deosebire aliat cu staniul (bronz).

Starea naturală. Se găsesce în natură în stare nativă cristalizat în octaedriĭ saŭ cuburĭ în: Bolivia, Lacul Superior, Svedia, etc.

Există de asemenea ca suboxid *(cuprita)* și ca carbonat *(malachita, azurita)*. Combinațiile cele maĭ rĕspândite ale cupruluĭ sunt: sulfura cuprósă *(Calcosina)* $Cu_2 S$ și sulfura dublă de cupru și fer *(calcopirita)* Cu S, Fe S.

Preparația. Din oxid și carbonat se scóte cuprul calcinându-ĭ pe aceștia cu cărbune întocmaĭ ca la zinc.

Din pirite se scóte cuprul în modul următor:

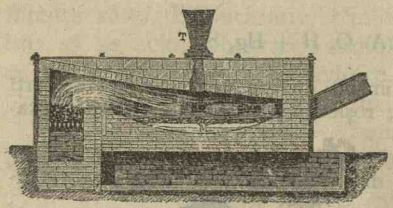


Fig. 166. Cuptor pentru arderea piritelor cupróse.

Se sdrobesc piritele și se calcinézĕ într'un cuptor special într'un curent de aer. Arsenicul, stibiul, fosforul și o parte din sulf se oxidézĕ și se depărtézĕ.

In acest timp o parte din sulfura de cupru se transformă în oxid. Calcinate fiind în urmă, cu nisip, ferul se depărtézĕ sub formă de sgură (silicat de fer):

$$Cu_2O + Fe S + Si O_2 = Cu S_2 + Si O_3 Fe.$$

După depărtarea sgurei rămâne o masă mai avută în cupru, numită *cuprósă*. Acésta fiind calcinată din nou în contact cu aerul (întocmai ca la plumb, metoda prin reacțiune) se oxidéză parțial și în urmă calcinată fiind fără aer, sulfúl din sulfura rămasă, se oxidéză luând oxigenul oxidului, iar metalul rămâne liber:

$$2Cu\,O + Cu\,S = 3Cu + SO_2.$$

Pentru a obține cupru curat în laboratóre se reduce oxidul de cupru prin hidrogen:

$$Cu\,O + H_2 = H_2O + Cu$$

Saŭ o soluțiune de sulfat de cupru prin fer:

$$SO_4\,Cu + Fe = SO_4\,Fe + Cu.$$

Proprietăți. Cuprul e un metal roșu-gălbuĭ; în foĭ subțiriĭ, este de colóre verde prin transparență. Densitatea luĭ este 8,8. El se topesce la 1054° și se volatilizéză la o temperatură maĭ înaltă dând vaporĭ, ce ard cu flacără verde. Dacă îl frecăm dă un miros particular.

Este fórte maleabil, ductil și cel maĭ tenace după fer.

Cuprul conduce bine căldura și electricitatea. Prin electroliză saŭ prin fuziune cristalizéză în octaedriĭ saŭ cuburĭ.

Aerul umed 'l acopere cu un strat verdúĭ de carbonat bazic, care 'l opresce a se oxida maĭ departe.

Acidiĭ slabĭ, grăsimile și chiar clorura de sodiŭ ușuréză oxidarea cupruluĭ prin oxigenul din aer saŭ din licide. La roșu se oxidéză cuprul dând oxid cupros saŭ oxid cupric. Toțĭ metaloidiĭ afară de azot și carbon se unesc direct cu cuprul.

Acidul clorhidric dă clorura cuprósă $Cu_2\,Cl_2$.

Hidrogenul sulfurat 'l înegresce transformându-l în sulfură.

Acidul azotic dă azotat cupros, bioxid și protoxid de azot, iar acidul sulfuric concentrat dă sulfat de cupru și bioxid de sulf. Amoniacul disolvă cuprul în contact cu aerul, dând «licórea albastră a luĭ *Schweizer*». In cazul acesta se forméză maĭ întâiŭ hidrat de cupru, care se disolvă în amoniac.

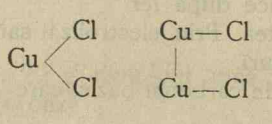
Intrebuințărĭ. Din cupru se fac: vase de bucătărie, căldărĭ, îmbrăcămintea corăbiilor, sîrme de telegraf, etc. Aliat cu Sn dă *bronzul*, cu care se fac monede, statuĭ, tunurĭ, instrumente muzicale, etc.

Aliat cu Zn dă aliagiul numit *alamă*, din care se fac instrumente de fizică, diferite obiecte de artă, instrumente muzicale, etc.

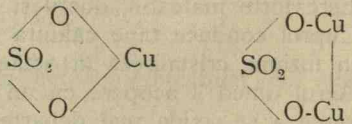
Iată principalele aliage ale cupruluĭ:

	Cu	Au	Ag	Sn	Zn	Al	Ni	Sb	Bi
Monete de aur	100	900							
Medalii și vase	84	916							
Giuvaeruri cal. I . . .	80	920							
» » II . . .	160	840							
» » III . . .	250	750							
Monete de 5 . . . lei	100		900						
» de 2, 1 și 0,50 »	165		835						
Medalii și vase	50		950						
Giuvaeruri	200		800						
Medalii și monete . . .	95			4	1				
Tunuri	90,1			9,9					
Instrumente muzicale . .	80			20					
Oglinzi, telescópe . . .	67			33					
Bronz de aluminiu . . .	90					10			
Alamă	67				33				
Maillechort	50				25		25		
Metal englezesc	4				100			8	1

Cuprul are două feluri de săruri: în unele avem un singur atom de Cu bivalent și se numesc săruri *la maximum* sau *cuprice*, în altele sunt 2 atomi de Cu, formând un radical tot bivalent $(-Cu^{II}-Cu^{II}-)^{II}$, numite săruri la *minimum* sau *cuprose*.



Clorura cuprică Clorura cuprósă



Sulfat cupric Sulfat cupros

Clorura cuprósă, $Cu_2 Cl_2$, se prepară fierbând rădătura de cupru cu acid clorhidric. Soluțiunea se tórnă în apă și se precipită clorura cuprósă, ca pulbere albă, cristalină, insolubilă în apă curată, solubilă în acid clorhidric și în amoniac. La aer se oxidéză cu înlesnire colorându-se în verde prin formarea *clorohidratului de cupru* Cl—Cu—OH.

Soluțiunea amoniacală a cloruréi cupróse absórbe oxidul de carbon și acetilena ($C_2 H_2$).

Clorura cuprică, $Cu Cl_2$, se prepară disolvând oxidul de cupru în acid clorhidric. Ea e verde, cristalizată, solubilă în apă și în alcool.

Oxidul cupros, $Cu_2 O$, se obține fierbând acetatul cupric cu zahăr, iar hidratul cupros, $Cu_2 (OH)_2$, care e galben, se prepară tratând clorura cuprósă cu hidratul de potasiu.

$$Cu_2 Cl_2 + 2KOH = Cu_2 (OH)_2 + 2K Cl.$$

Oxidul cupric, Cu O, se prepară oxidând cuprul la cald în aer. El e o pulbere négră, se póte reduce prin căldură și hidrogen.

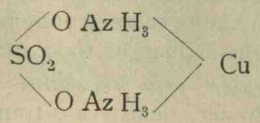
Hidratul sĕu, $Cu (OH)_2$, se obține tratând o sare cuprică cu o soluțiune alcalină: $Cu Cl_2 + 2KOH = Cu (OH)_2 + 2KCl$.

Hidratul acesta e solubil în amoniac dând o soluțiune albastră, numită licórea luĭ *Schweizer*.

Sulfatul cupric, $SO_4 Cu + 5H_2O$ (piatra vînătă), se prepară calcinând piritele cupróse saŭ sulfura de cupru, în contact cu aerul. Se maĭ póte prepara încălḑind într'un vas de plumb acid sulfuric concentrat cu resturĭ de cupru. Sulfatul de cupru obṭinut prin orĭ-care din aceste procedee este disolvat în apă și cristalizat.

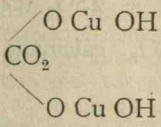
El cristalizéză în prisme dreptunghiulare oblice, de colóre albastră.

Aceste cristale sunt puṭin eflorescente la aer, pierḑênd $2H_2O$ și devin anhidre la 230°. La roșu se discompun în SO_2 și oxid de cupru. Cu amoniacul dă o soluṭiune albastră prin formarea *sulfatuluĭ de amoniŭ cupric*:

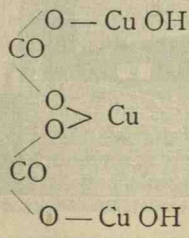


Sulfatul de cupru se întrebuinṭéză în galvanoplastie, la văpsirea lânoĭ și mătăseĭ și în medicină.

Carbonaṭiĭ de cupru. Se cunosc numaĭ carbonaṭĭ bazicĭ, precum:

Malachita  există în Siberia, Peru și Chili.

Este de colóre verde frumósă și se întrebuinṭéză pentru obiecte de artă și în pictură (verde mineral).

Azurita,  este un bicarbonat bazic, de co-

lóre albastră, se întrebuinṭéză pentru obiecte de artă și pulverizată pentru văpsirea hârtiilor (albastru de munte).

Plumbul

Starea naturală. Plumbul există în stare nativă în mina de la San-Guillermo în Mexic și fórte rar în stare de oxid. In cantitate maĭ mare se găsesce sulfura de plumb *(galena)* Pb S, carbonatul *(cerusita)* $CO_3 Pb$, cromatul *(cromita)* $Cr O_4 Pb$ și molibdatul, $Mo O_4 Pb$.

Preparaṭia. Din carbonat se extrage întocmaĭ ca zincul. Cantitatea maĭ mare însă se scóte din sulfură. Pentru acésta se întrebuinṭéză două metode :

1. *Metoda prin reducțiune* consistă în a calcina galena cu fer.

$$Pb\,S + Fe = Pb + Fe\,S$$

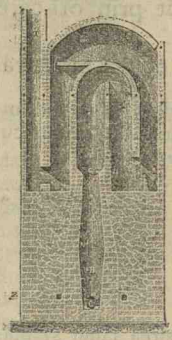


Fig. 167. Cuptor pentru reducerea sulfurei de plumb.

Pentru acest scop se întrebuințéză feruri vechi saŭ fontă ordinară.

Amestecul de fer și sulfură se introduce în creuzetul G A, fig. 167 care la partea inferióră are un mic sghiab prin care póte curge plumbul topit. Gazele combustiuneĭ, înainte de a eși prin coș, trec prin maĭ multe camere unde lasă pulberele de plumb pe carĭ le-aŭ luat în mod mecanic.

2. *Metoda prin reacțiune* consistă în a calcina sulfura în aer, pentru a o transforma parțial în oxid. Calcinațiunea se continuă în urmă fără aer și astfel sulful de la sulfura rĕmasă neoxidată ia oxigenul oxiduluĭ de plumb.

$$3Pb\,S + 3O_2 = Pb\,S + 2Pb\,O + 2SO_2 \text{ (calcinând în aer).}$$

$$Pb\,S + 2Pb\,O = 3Pb + SO_2 \text{ (calcinând fără aer).}$$

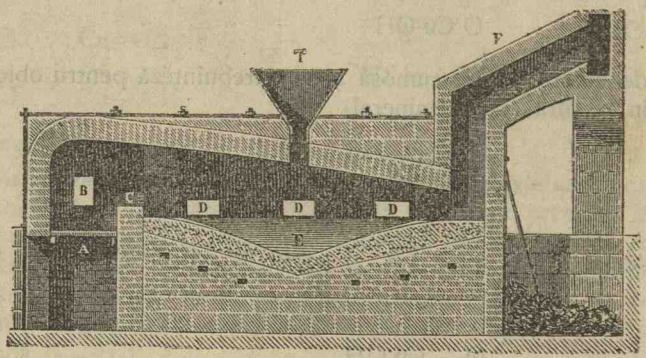


Fig. 168. Cuptor pentru prepararea plumbuluĭ prin reacțiune.

In timpul oxidațiuneĭ o parte din sulfură póte fi transformată în sulfat; acesta este redus prin sulfură, ca și oxidul, în timpul calcinăreĭ fără aer.

$$SO_4\,Pb + PbS = 2Pb + 2SO_2$$

Reacțiunea se face calcinând galena în cuptorul E (fig. 168), încălțit prin focul făcut în A și în curentul de aer, ce intră prin deschiderile D. Bioxidul de sulf ese prin coșul F cu productele combustiuneĭ. Când galena este oxidată cam 2 din 3 părți, ceea ce se cunósce după colórea cenușie a amestecului, se închid deschiderile D și se continuă calcinarea fără aer.

Separarea argintului de plumb. De obiceiŭ plumbul obținut prin aceste metode conține urme de argint. Chiar când cantitatea acestuia e mai mică de cât $^1/_{8000}$, se pó'e scóte în modul următor:

a) Separarea prin cristalizare numită procedeul lui *Pattinson.* Plumbul, ce conține argint, e topit în nisce căldări (fig 169) și lăsat în urmă să se răcéscă. Plumbul

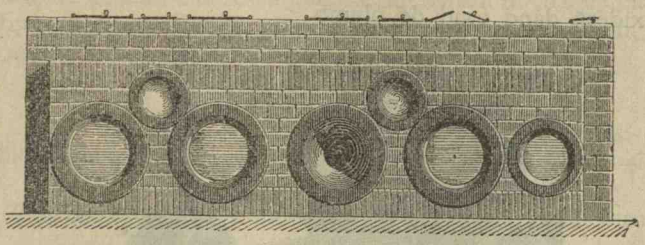


Fig. 169. Căldări pentru separarea argintului de plumb. (Metoda Pattinson).

curat cristalizéză mai întâiŭ, este luat cu nisce linguri și pus într'o căldare gólă la stânga, iar plumbul, care conține puțin argint rămâne lichid.

Acesta, (aprópe $^1/_8$ din volumul total) e pus într'o căldare la drépta.

După mai multe topiri de felul acesta se obține o cantitate óre-care de plumb, care conține mai tot argintul într'însa. Din acest plumb se scóte argintul prin *cupelațiune.* Cupelațiunea consistă în a topi plumbul cu argint într'un cuptor în care putem introduce un curent puternic de aer, așa-fel în cât plumbul este cu totul oxidat, iar argintul rémâne curat. Aerul intră la suprafața metaluluĭ prin țevile *t t* (fig. 170), iar oxidul de plumb format la suprafața argintuluĭ este împins (topit fiind), la partea opusă, de unde curge printr'un sghiab. Se póte vedea când tot plumbul s'a oxidat pentru că argintul rémânênd singur topit, produce o lumină vie.

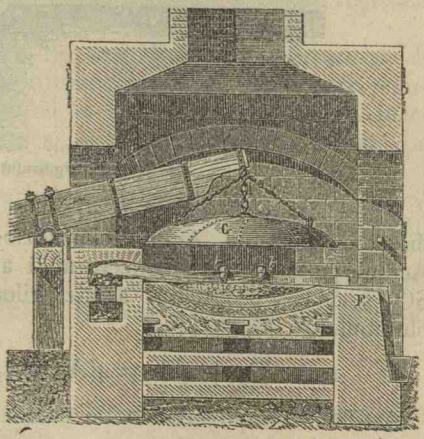


Fig. 170. Cuptor pentru cupelațiune.

O cantitate mai mică de aliagiŭ se póte cupela în labaratóre topindu-se pe o mică farfurióră numită *cupelă*, făcută din cenușe de óse. Plumbul se oxidéză, se topesce și este absorbit în porii cupeleĭ, iar argintul rémâne curat.

2. Se mai póte izola argintul de plumb, introducênd în plumbul topit în A (fig. 171), o cantitate de zinc de 10 orĭ mai mare de cât cantitatea de argint ce o conține. Zincul, pus în cutia A, topindu-se se ridică în sus și se amestecă cu plumbul prin agitatorul *d.* Se formézâ un aliagiŭ din zinc, argint și puțin plumb.

Acesta se adună la suprafață și póte fi depărtat.

Excesul de zinc se scóte prin vaporĭ de apă, iar aliagiul pus la cupelațiune se împarte în Zn O volatil, Pb O fuzibil în cupelă și argint pur.

Proprietăți. Plumbul este un metal de colóre cenușie albăstrue, cu densitatea 11,37. El se topesce la 325° și distilă la 1700°. Este móle,

se sgârie cu unghia, lasă urme pe hârtie, e malleabil și e cel mai puțin tenace dintre metalele uzuale. El cristalizéză în octaedrii, ce se pot obținea printr'un procedeŭ identic cu cel descris la sulf.

Aerul umed 'l acopere cu un strat de carbonat bazic care 'l împiedică a se oxida mai departe. La o temperatură aprópe de topire el se oxidéză dând oxid de plumb.

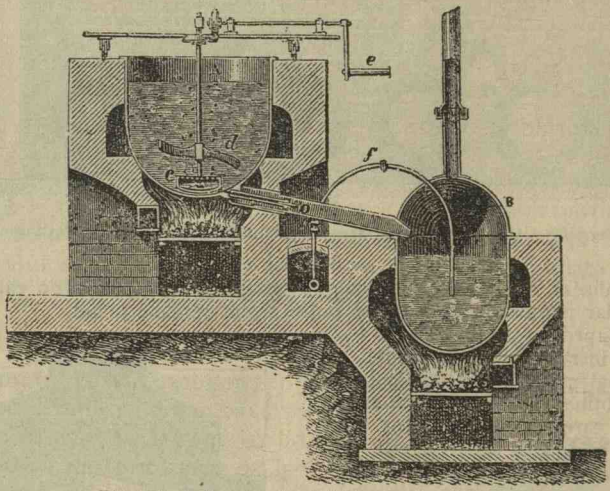


Fig. 171. Izolarea argintului din plumb prin zinc.

Sulful, fosforul, arsenicul, stibiul și elementele halogene se combină direct cu plumbul. Acidul clorhidric diluat 'l disolvă prin fierbere. Acidul sulfuric fórte concentrat 'l atacă numai la cald, producênd SO_2 și SO_4 Pb. Acidul azotic diluat este adevěratul disolvant al plumbului:

$$10Az\ O_3 + 4Pb = 4(Az\ O_3)_2\ Pb + Az_2\ O + 5H_2\ O$$

Ast-fel se obțin cristale de azotat de plumb și protoxid de azot aprópe curat.

Plumbul e un metal otrăvitor. El produce colici (numite colici saturnine), tremurături și paralizii, la persónele cari lucréză cu el, precum tipografii, etc.

Intrebuințarea. Se întrebuințéză la facerea caracterelor de tipar aliat cu stibiul (80 p. Pb. și 20 p. Sb), la facerea glónțelor de pușcă și a tuburilor pentru apă, etc.

Tuburile de plumb pot fi întrebuințate pentru conducerea apei, căci apa de gârlă și isvóre care conține mici cantități de clorure și sulfați, nu disolvă plumbul ci-l acopere pe dinăuntru cu un strat subțire de sulfat de plumb (insolubil), pe când apa distilată saŭ de ploe dă un hidrat de plumb care póte produce otrăviri.

Clorura de plumb, Pb Cl_2, se obține încălțind oxidul de plumb (litarga) cu acid clorhidric:

$$Pb\ O + 2H\ Cl = Pb\ Cl_2 + H_2\ O.$$

Este un corp alb insolubil în apă.

Iodura de plumb (galbenă), $Pb\ I_2$, se prepară tratând o sare solubilă de plumb (acetatul) cu K I; se prezintă în foițe hexagonale, galbene ca aurul.

Sulfura de plumb, Pb S, se găsesce în natură în cristale cubice; se póte obține tratând o sare solubilă de plumb cu H_2 S sau sulfura de amoniŭ:

$$(Az\ O_3)_2\ Pb + H_2\ S = Pb\ S + 2Az\ O_3\ H.$$

Acidul clorhidric o atacă producênd clorura de plumb și H_2 S.

Oxiḑiĭ plumbuluĭ: *Suboxidul*, $Pb_2\ O = \begin{matrix} Pb \\ | \\ Pb \end{matrix} > O$, se formézĕ la suprafața plumbuluĭ, când acésta se oxidézĕ la aer.

Oxidul de plumb, Pb O, se obține calcinând plumbul la roșu în aer. El se numesce *masicot*, e o pulbere galbină, amorfă și se produce în timpul cupelațiuneĭ. Dacă 'l topim capĕtă o colóre roșietică și cristalizézĕ; în starea acésta se numesce *litargă*.

Oxidul de plumb este produsul de deshidratare al *hidratuluĭ de plumb*, $Pb\ (OH)_2$, care se obține turnând amoniac într'o sare solubilă de plumb. El este puțin solubil în apă și dă acesteia o reacțiune alcalină, atrage CO_2 din aer și se transformă în carbonat. La 130° perde apa, transformându-se în litarga (Pb O) și apă.

Afară de acest hidrat cu proprietățĭ bazice, plumbul fiind tetravalent maĭ dă hidratul: $Pb\ (OH)_4$ comparabil cu acidul stanic $Sn\ (OH)_4$ și cu acidul silicic $Si\ (OH)_4$.

El se cunósce cu deosebire în uniĭ derivațĭ aĭ sĕĭ; ast-fel când ceĭ patru atomĭ de hidrogen sunt înlocuițĭ prin 2 atome de Pb vom avea:

Plumbatul de plumb, $Pb^{IV}\begin{matrix} O \\ O \\ O \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} Pb^{II} \\ \\ Pb^{II} \end{matrix} = Pb_3\ O_4$, numit oxid roșu saŭ *miniŭ*.

Miniul se póte prepara calcinând plumbul saŭ litarga la o temperatură de 600° într'un curent puternic de aer. El e o pulbere roșie, se întrebuințézĕ ca văpsea și pentru facerea cereĭ roșiĭ. Cu miniŭ se face sticla de plumb și diferite smalțurĭ.

Acidul plumbic deshidratându-se póte să dea *acidul metaplumbic* $Pb\ O\ (OH)_2$, asemenea *acidului stanic*, care póte da de asemenea sărurĭ; ast-fel: $Pb\ O\ (OK)_2 + 3H_2\ O$ *metablumbatul* de potasiŭ și

$Pb{=}O\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!> Pb = Pb_2\ O_3$ numit și sesquioxid de plumb.

Metaplumbat de plumb.

Dacă deshidratăm acidul plumbic cu totul obținem *bioxidul de plumb* $Pb\ O_2$.

Acesta se obține tratând miniul cu acid azotic:

$$Pb_3\ O_4 + 4Az\ O_3\ H = Pb\ O_2 + 2(Az\ O_3)_2\ Pb + 2H_2\ O$$

El este o pulbere de colóre brună; sub influența căldurei se transformă în Pb O și O, din acéstă cauză a întrebuințat ca oxidant. Pisat cu sulf, se aprinde producênd Pb S și SO_2.

Bioxidul de plumb se combină direct cu SO_2 dând SO_4Pb.

Carbonatul de plumb CO_3 Pb, există în natură sub numele de *ceruzită* și se póte obținea precipitând azotatul de plumb cu carbonat de amoniŭ.

$$(Az\ O_3)_2\ Pb + CO_3\ (Az\ H_4)_2 = 2Az\ O_3\ Az\ H_4 + CO_3\ Pb.$$

Dacă precipitarea se face cu carbonat de sodiŭ saŭ potasiŭ se obțin carbonațĭ bazicĭ, a căror compoziție variază după temperatura și concentrațiunea soluțiunilor. Intre aceștia cel maĭ bine cunoscut și maĭ întrebuințat este

$$\textit{Ceruza} = \begin{matrix} O = C \left\langle \begin{matrix} O - Pb - OH \\ O \\ O \end{matrix} \right\rangle Pb \\ O = C \left\langle \begin{matrix} O - Pb - OH \end{matrix} \right. \end{matrix} \qquad \text{(albul de plumb)}$$

Ea e corp alb, insolubil în apă, solubil în acidul clorhidric și azotic. Hidrogenul sulfurat o transformă în sulfura de plumb négră. Calcinată fiind dă un miniŭ de colóre portocalie fórte întrebuințat în pictură.

Preparația. Ceruza se prepară în douĕ modurĭ:

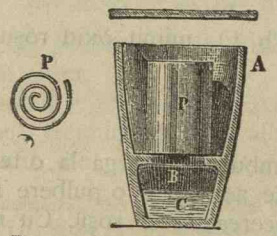


Fig. 172. Vas pentru ceruză.

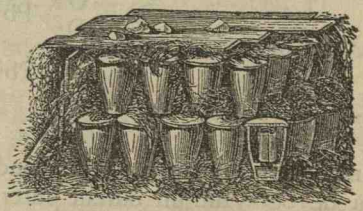


Fig. 173. Așeḑarea vaselor pentru ceruză în gunoĭ.

a) *Procedeul olandez.* Se iaŭ foĭ de plumb P, (fig. 172), se îndoiesc în spirală și se introduc în nisce vase de pămînt A, cu douĕ fundurĭ.

Sub fundul B, care e găurit, se pune puțin oțet C. Vasul, acoperit cu un capac, se pune în gunoĭ (fig. 173) saŭ în o construcție specială (fig. 174), înaltă de 7 — 8 m., unde gunciul e pus între fie-care rînd de borcane.

Gunoiul fermentéză, desvoltă bioxid de carbon și temperatura se ridică la 30°—40°.

Sub influența acestei temperaturi acidul acetic din oțetul pus în vase se volatiliséză și disolvă plumbul cu care face acetatul bazic de plumb

Acesta. sub influența bioxiduluĭ de carbon, se transformă în ceruză.

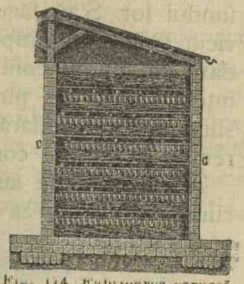


Fig. 174 Fabricarea ceruseĭ.

b) *Procedeul de la Clichy* (Paris), se datorește luĭ *Thénard* (1801). El consistă în a introduce CO_2 într'o soluțiune bazică de acetat de plumb. Se separă prin filtrare ceruza formată și în soluțiunea aciduluĭ acetic se pune oxid de plumb pentru a o transforma din noŭ în acetat bazic, astfel ca aceeași cantitate de acid acetic póte servi multă vreme la prepararea uneĭ marĭ cantități de cerusă.

Familia a III-a. — a) Au.

b) Ga, In, Tl.

Considerațiunĭ generale. Aceste corpurĭ aŭ în general valența nepereche; ele sunt de obiceiŭ mono saŭ trivalente. Unele dintre ele fac óre-carĭ escepțiunĭ, ast-fel se cunósce clorura de galiŭ Ga Cl_2, în care galiul e bivalent.

Aurul formézá numeróse combinațiunĭ, în carĭ e trivalent. Trihidratul séŭ Au $(OH)_3$ are caractere acide destul de pronunțate și dă săruri maĭ cu tóte metalele; ast-fel avem:

Au $(OK)_3$ = aurat de potasiŭ.

Aurul

Au = 196,6.

Starea naturală. El există adese-orĭ în stare nativă în filóne saŭ nisipurĭ, ce resultă, din sdrobirea stâncilor. Din acéstă causă se găsesce adese-orĭ și în nisipul rîurilor, precum la noĭ în nisipurile Oltuluĭ, de unde țiganiĭ aurarĭ 'l scoteaŭ până acum câțĭ-va anĭ. Uneorĭ se găsesce în bucățĭ marĭ numite *pepite*, între carĭ unele pot avea o greutate de maĭ multe kilograme. Cele maĭ marĭ găsite până acuma cântăreaŭ: 36 kgr. (Ural), 42 kgr. (California), 84 kgr (Australia).

Estragerea aurului Pentru a-l estrage se piséză bucățile de stâncĭ aurifere într'o piuă specială, amestecându-se cu mercuriŭ. Acesta disolvă aurul dând un amalgam.

Sdrobirea se face în nisce vase de fer (fig. 175), carĭ sunt într'o mișcare repede de rotațiune pe când înăuntrul lor se află douĕ ghiulele de tuciŭ.

Nisipul ce conține aur este spălat în nisce sghiaburĭ puțin înclinate, prin care curge apă. Nisipul este depărtat, iar aurul rĕmâne pe fundul lor. S'aŭ făcut în urmă aparate, carĭ fac maĭ bine acest serviciŭ și într'un timp cu mult maĭ scurt. Ele sunt făcute dintr'o căldare cu fundul conic, care se învîrtesce împrejurul axuluĭ sĕŭ cu o iuțélă mare. Se pune înăuntru nisip aurifer și apă; apa și nisipul sunt aruncate afară prin puterea centrifugală, iar grăunțele de aur rĕmân în fundul conic.

Amalgamul de aur ca și cel de argint este distilat la cald; mercurul se evaporéză și se condenséză în o cameră rĕcită, iar aurul rĕmâne liber.

Producția. In anul 1891 s'a scos în total 188,531 kgr. aur în tótă lumea.

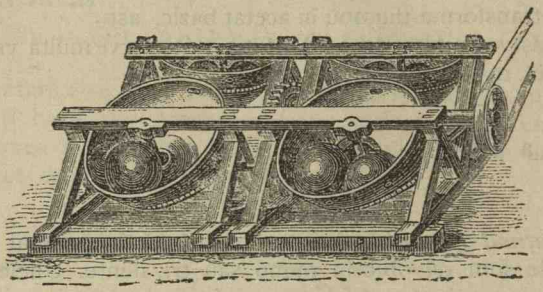


Fig. 175. Sdrobirea stâncilor pentru extragera aurului.

Proprietățĭ. Aurul e un metal de colóre galbenă. Dacă razele de lumină se reflectéză de maĭ multe orĭ pe suprafața luĭ, el ni se prezintă colorat în roșu. Foile de aur, vĕdute prin transparență, aŭ o colóre verde-albăstrue. Densitatea luĭ este 19,32; se topesce la 1035°, transformându-se într'un lichid verde. La temperaturĭ maĭ înalte se volatiliséză dând vaporĭ, carĭ sunt violețĭ prin reflexiune, verdĭ prin transparență. El este cel maĭ ductil și maĭ maleabil dintre metale; se fac foĭ de aur cu o grosime de $^1/_{25000}$ mil.

El nu se alteréză la nicĭ o temperatură prin oxigen, aer saŭ apă. Acidiĭ: sulfuric, clorhidric, azotic, etc., atât diluațĭ cât și concentrațĭ nu-l atacă nicĭ la rece nicĭ la cald. Clorul liber saŭ disolvat și bromul 'l atacă la rece. Fosforul, arsenicul și stibiul 'l atacă la cald. Apa regală 'l disolvă transformându-l în $Au\ Cl_3$.

Aurul fiind fórte móle se uséză repede; din cauza acésta se aliază cu cuprul saŭ cu argintul formându-se ast-fel aliage maĭ tarĭ, din carĭ se fac monede, etc.

Aurul dă douĕ feluri de sărurĭ: în unele e monovalent, în altele trivalent.

Monoclorura de aur. Au Cl, se formézĕ discompunênd triclorura de aur $Au\ Cl_3$ prin căldură la 180°. Ea e o pulbere albă insolubilă în apă; prin căldură se discompune în aur și clor liber.

Triclorura de aur $Au\ Cl_3$ se obține disolvând aurul în apă regală.

Ea e cristalizată, galbenă, solubilă în apă, alcool și eter. Cu clorurile metalice dă sărurĭ duble precum: $Au\ Cl_3$. $K\ Cl + 2\ H_2\ O$, saŭ $Au\ Cl_3$. $Az\ H_4\ Cl + H_2\ O$.

Protoxidul de aur, $Au_2\ O$, se obține discompunênd monoclorura cu $K\ O\ H$ la rece. Este o pulbere violetă închisă, insolubilă în apă.

Trioxidul de aur, $Au_2\ O_3$, se obține tratând triclorura de aur cu $K\ O\ H$ saŭ cu $Mg\ O$ la cald. El e o pulbere brună, se discompune la 250° în aur și oxigen. Acestuĭ oxid îĭ corespunde hidratul $Au\ (OH)_3$ numit *acid auric*. Acest acid dă sărurĭ cu bazele, numite *aurațĭ*. Sărurile corespund cu deosebire *acidului metauric*: $Au\ O.\ OH$, din cauză că se deshidratéză cu ușurință; ast-fel avem:

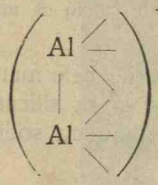
$Au\ O.\ OK$, care cristalizéză cu $3H_2\ O$ și e solubil în apă.
Auratul de potasiŭ

Familia IV: a) Al, Sc, Y, La, Yb
b) Cr, Mo, W, Ur
c) Mn
d) Fe, Ni, Co
e) Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir

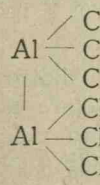
Considerațiunĭ generale. Corpurile din acéstă familie aŭ de comun proprietatea de a da nascere la compușĭ, în carĭ sunt *bi-tetra*, saŭ *hexavalente*, d. e.

$$Fe^{II}\ O\ ,\ Mn^{IV}\ O_2\ ,\ Cr^{VI}\ O_3.$$

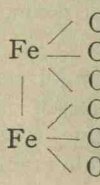
Aluminiul, cromul, manganul și ferul se deosibesc de platină prin faptul că atomiĭ lor pot să se grupeze împreună îndată ce funcționéză ca tetravalente, ast-fel în cât formézĭ molecule hexavalente în fórte numeróse combinațiunĭ:



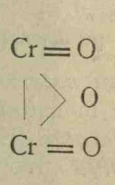
1 moleculă de aluminiŭ hexavalentă



Clorura de aluminiŭ



Hidratul feric



Oxid de crom.

Ele funcționéză arare-orĭ ca elemente tetravalente; se cunosc totușĭ compușiĭ:

$$Mn\ O_2\ ,\ Mo\ O_2\ ,\ Cr\ O_2\ ,\ Pt\ Cl_4.$$

Adese-orĭ daŭ compușĭ hexavalenți, cu deosebire metalele de la b), care formézĭ anhidrite comparabile cu acelea ale sulfuluĭ:

$$Cr\ O_3\ ,\ Mo\ O_3\ ,\ W\ O_3.$$

Hidrații lor $Al_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$, etc., aŭ caracter bazic destu de pronunțat și daŭ săruri cu acidii, precum:

$$(SO_4)_3\ Al_2\ ,\ (SO_4)_3\ Fe_2.$$

Față cu bazele puternice, acești hidrați aŭ caracter acid și daŭ săruri:

$Al_2(OK)_6$	$Cr\ O_4\ K_2$	$Fe\ O_4\ K_2$
Aluminat de potasiŭ.	Cromat de potasiŭ.	Ferat de potasiŭ.

In acidul cromic și feric, Cr și Fe sunt hexavalente; sărurile lor se aséměnă cu sulfații și sunt isomorfe cu ei, ast-fel:

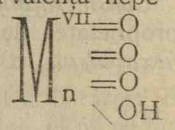
$$Cr\ O_4\ Mg + 7H_2O\ ;\ SO_4\ Mg + 7H_2O$$

Acéstă aseměnare a celor de la b) se găsesce, afară de oxidii lor, și în oxiclorurele la care pot da nascere:

$Cr\ O_2\ Cl_2$,	$Mo\ O_2\ Cl_2$,	$SO_2\ Cl_2$
Clorura de : Cromil	Molibdenil	Sulfuril

Ferul, nichelul și cobaltul se apropie mult între dînșii prin proprietățile lor și se deosebesc numaĭ prin faptul că Ni și Co, ca și Pt, nu daŭ decât rare orĭ molecule hexavalente.

Prin escepțiune unele dintre ele pot să aibă une-orĭ și valența nepereche, precum e manganul în *permanganatul de potasiŭ*:



Aluminiul.

$$Al = 27$$

El a fost izolat pentru întâia óră de *Wöhler* la 1827, discompunênd clorura de aluminiŭ prin potasiŭ. In stare de puritate s'a obținut abia la 1854 de *Ste Claire Deville*, care a introdus clorura de sodiŭ și fluorura de calciŭ ca materiĭ topitóre pe lângă primele.

Starea naturală. Aluminiul este unul dintre corpurile cele maĭ răspândite în natură. Se găsesce cu deosebire ca oxid și ca silicat.

Preparația. El se obține topind clorura de aluminiŭ cu sodiŭ și cu *criolită* (fluorură de aluminiŭ și sodiŭ.)

$$Al_2\ Cl_6 + 3Na_2 = 6Na\ Cl + Al_2$$

In industrie se prepară în cantități marĭ prin electroliza oxiduluĭ de aluminiŭ. Aluminiul se adună la polul negativ pe când oxigenul se combină cu carbonul din care e făcut electrodul positiv. Metalul ast-fel adunat póte să se întrebuințeze pentru diferite lucrărĭ.

Uzinele de la Neuhausen (Elveția) pe Rin și Froges (Franța) pe rîulețul Adrets, aprópe de Grenôble, prepară direct aluminiul prin acéstă metodă (Heroult-Kiliani) și bronzul de aluminiŭ, punênd metalul, cu care voesce să alieze aluminiul la polul negativ.

Curentul electric, care face acéstă electroliză este produs de maĭ multe maşinĭ dinamoelectrice fórte puternice, carĭ sunt puse în mişcare prin o cădere de apă. La Neuhausen se întrebuinţéză pentru acéstă mişcare 20 metri cubĭ din apele Rinuluĭ, carĭ cad de la o înălţime de 20 metri, ceea-ce face 400,000 chilogrametri pe secundă, adică o putere de 4.000 caĭ. Froges dispune numaĭ de 800 caĭ.

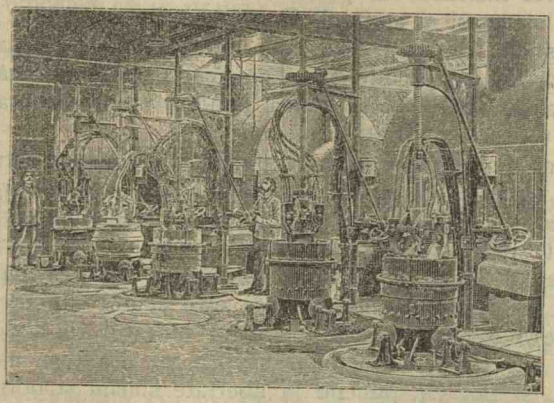


Fig. 176. Bateria de creuzete de la Froges pentru fabricarea aluminiuluĭ.

Reacţiunea se face în nisce creuzete marĭ, în care polul + e făcut din o bucată de cărbune ce se póte scobori prin scripetele superior, iar ca pol — servesce creuzetul. Fig. 176 arată o baterie de aceste creuzete şi cablurile prin care trece curentul.

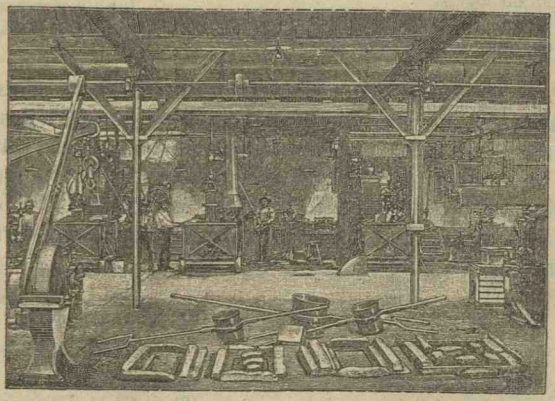


Fig. 177. Creuzete în care se obţine aliagiul de aluminiŭ şi formele în care se tórnă (Froges).

Când în creuzete se pune cupru saŭ alte metale, cu care voim să aliăm aluminiul, se obţin direct bronzurĭ saŭ aliage de aluminiŭ.

La Neuhausen se obţin aprópe 2 tone aluminiŭ pe ḑi. 1 kgr. aluminiŭ pur

se prepară din 2 kgr. 1 oxid de aluminiŭ+600 gr. cărbune (în valóre de 3 leĭ), la care se adaogă și prețul energieĭ întrebuințate pentru a desface combinația. Aluminiul pur costă de la 1—6 leĭ chilogramul, pe când acum câțĭ-va anĭ costa 120 leĭ.

Proprietățĭ. Aluminiul e un metal de colóre albă-albăstrue, fórte ductil și fórte maleabil. El póte fi bătut în foĭ și tras în fire fórte subțirĭ, ca și aurul și argintul. Densitatea luĭ e 2,6—2,7, așa dar e ușor ca sticla, de 3 orĭ maĭ ușor de cât metalele uzuale și de 4 orĭ maĭ ușor de cât argintul, fiind în acelașĭ timp tot atât de dur și tenace ca acesta. El e fórte sonor, conduce bine căldura și electricitatea, se topesce la 625°.

Din punct de vedere chimic ocupă locul de mijloc între metalele comune și prețióse. El nu se oxidéză la rece, nicĭ în aer uscat nicĭ în aer umed, nu descompune apa și nu se înegresce prin hidrogenul sulfurat, prin urmare e superior argintuluĭ din acest punct de vedere. Acidul azotic și sulfuric concentrat 'l atacă puțin la cald. Adevěratul luĭ disolvant chiar la rece este acidul clorhidric. Soluțiunile alcaline 'l disolvă la rece, pe când hidratul de sodiŭ (saŭ potasiŭ) topit nu are nicĭ o acțiune asupra luĭ. La roșu aluminiul reduce Si O_2 și Bo_2 O_3, punênd în libertate siliciul și borul.

Intrebuințărĭ. Din el se fac obiectele, carĭ trebuesc să fie ușóre, precum: lunete, telescópe, etc. Cu 10 % Cu dă bronzul de aluminiŭ. Un alt bronz e făcut din 90,2 % aluminiŭ, 7 % Cu, 2,8 % Si. Se maĭ prepară alamă de aluminiŭ amestecându-se cu 3,5 % Cu și Zn. Afară de acestea intră în compositia bronzurilor fosforate.

Tóte aceste aliage se disting prin o duritate și rezistență mare, fiind în acelaș timp ușóre; ast-fel dacă se adaogă numaĭ 0,20 % aluminiŭ la fer, rezistența acestuia cresce cu 25 %.

Din acéstă cauză el se întrebuințéză fórte mult în industrie și e menit a deveni metalul cel maĭ întrebuințat în viitor.

Clorura de aluminiŭ. Al_2 Cl_6, a fost obținută de *Oersted* făcênd să trécă un curent de clor uscat asupra oxiduluĭ de aluminiŭ amestecat cu cărbune și calcinat. Amestecul se introduce într'o retortă, ca acea de la prepararea sulfureĭ de carbon (fig. 137) cu deosebire numaĭ că clorura de aluminiŭ formată se volatiséză și se condenséză într'un vas maĭ mare ca A, care nu are nevoe de a fi terminat printr'o sticlă muiată în apă.

$$Al_2 O_3 + 3C + 3Cl_2 = Al_2 Cl_6 + 3CO.$$

Obținută fiind în modul acesta, ea e cristalizată, puțin colorată în galben prin urmele de fer, ce le conține (Fe_2 Cl_6). Ea se obține pură în modul următor: Se pune într'un vas d'impreună cu câte-va bucățele de aluminiŭ și se distilă. Se obțin ast-fel cristale prismatice hexagonale, absolut incolore și transparente, (Friedel).

Proprietățĭ. Clorura de aluminiŭ e corp solid, cristalizat în prisme hexagonale, se topesce la 200° și distilă ceva maĭ sus; este fórte de-

liquescentă. Aruncată fiind în apă produce un sunet ca al fieruluĭ roșu și dă hidrat de aluminiŭ și acid clorhidric:

$$Al_2\ Cl_6 + 6H_2\ O = Al_2\ (OH)_6 + 6H\ Cl.$$

Din acéstă cauză ea dă vaporĭ acidĭ în contact cu aerul, hidratându-se prin umeḑéla ce o atrage.

Intrebuințarea. La 1877 *Friedel* și *Crafts* aŭ introdus clorura de aluminiŭ ca mijloc de sinteză în chimia organică și cu ajutorul eĭ s'aŭ obținut și se obțin încă un mare numĕr de compușĭ noĭ, maĭ cu sémă în seria aromatică (veḑĭ chimia organică).

Bromura de aluminiŭ, $Al_2\ Br_6$, se obține trecênd vaporĭ de Br asupra aluminiuluĭ înfierbîntat într'un tub de sticlă. Este corp alb, solid, cristalizat în romboedrĭĭ, cu densitatea 2,54, se topesce la 93° și fierbe la 260°.

Iodura de aluminiŭ, $Al_2\ I_6$, se obține trecênd vaporĭ de iod asupra aluminiuluĭ într'o ţévă de sticlă. Ea e solidă, albă, cristalină; se topesce la 125° și fierbe la 356°. Vaporiĭ eĭ se aprind în contact cu aerul.

Oxidul de aluminiŭ, $Al_2\ O_3$, există în natură cristalizat în prisme hexagonale, incolore și transparente: *corindon. Rubinul oriental* (roșu), *topazul oriental* (galben), *smaraldul oriental* (verde), *ametistul oriental* (violet), *safirul* (albastru), sunt făcuțĭ din oxid de aluminiŭ colorat prin diferiți oxidĭ metalicĭ. Pulberea *émeri*, care se întrebuințéză pentru poleirea metalelor, este corindon colorat în negru prin oxidul de fer.

Pentru a prepara oxidul de aluminiŭ calcinăm la roșu alb un amestec de florură de aluminiŭ și anhidridă borică (Ebelmen):

$$Al_2\ Fl_6 + Bo_2\ O_3 = 2Bo\ Fl_3 + Al_2\ O_3.$$

Florura de bor, fiind volatilă se depărtéză, iar $Al_2\ O_3$ rĕmâne cristalizat. Oxidul amorf este o pulbere albă, uṣóră, fără gust; se lipesce de limbă din causa porozităţeĭ sale. El nu se disolvă în acidĭ, se topesce numaĭ la suflătorul cu oxigen și hidrogen și nu se reduce prin C și H la roșu deschis.

Hidratul de aluminiŭ, $Al_2\ (OH)_6$, există în natură în *hidrargilită* și amestecat cu oxidul de fier în *bauxită*. El se obține precipitând sulfatul duplu de aluminiŭ și potasiŭ cu carbonat de amoniŭ:

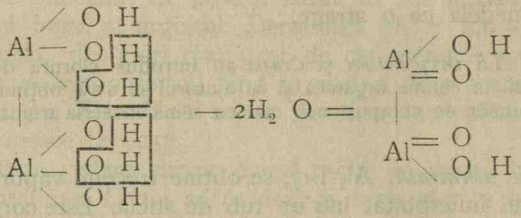
$$\begin{matrix} SO_4 = Al - SO_3\ OK \\ \qquad\qquad | \\ SO_4 = Al - SO_3\ OK \end{matrix} + 3CO_3\ (AzH_4)_2 + 3H_2O = 3SO_4\ (AzH_4)_2 +$$

$$+ SO_3K_2 + 3CO_2 + Al_2\ (OH)_6.$$

Precipitatul gelatinos de hidrat de aluminiŭ se reține pe un filtru și se spală cu apă fierbinte.

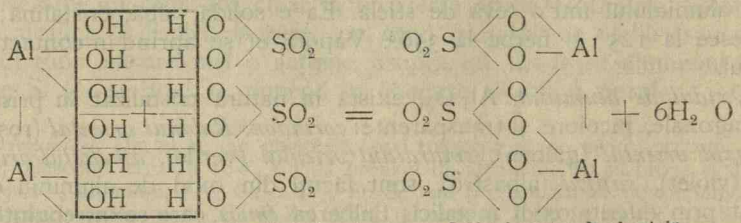
Proprietăți. El e un corp gelatinos. Când e de curând preparat se disolvă ușor în acidi saŭ în hidrații alcalini.

Dacă 'l încălḑim cu îngrijire se deshidratéză parțial transformându-se în $Al_2 O_2 (OH)_2$.



Acesta există cristalizat în natură sub numele de *Diaspor*.

Hidratul de aluminiŭ este bază față de acidii puternicĭ și dă săruri, precum:



Hidrat de aluminiŭ. Acid sulfuric 3 molecule. Sulfatul neutru de aluminiŭ.

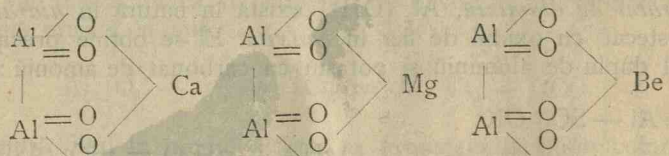
Față de bazele puternice, acest hidrat este un acid, formând săruri numite *aluminați* precum:

$$Al_2 (OH)_6 + 6KOH = Al_2 (OK)_6 + 6H_2 O.$$

Aluminat de potasiŭ.

Din acești aluminați putem să preparăm hidratul, tratându-i cu acid clorhidric.

Afară de sărurile acestuĭ hidrat se maĭ găsesc în natură și se pot prepara săruri, carĭ derivă de la anhidrida luĭ, descrisă maĭ sus, precum:



Aluminat de calciŭ. Spinelul = aluminat de magneziŭ. Crisoberilul = aluminat de beril.

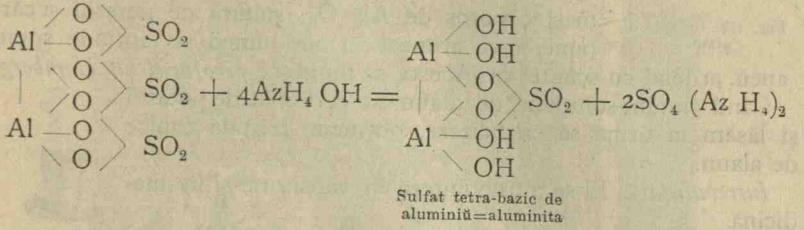
Hidratul de aluminiŭ în momentul precipităreĭ sale într'o soluțiune înroșită prin *coccionelă* saŭ în vin roșu, reține colórea acestora, formând *lacurĭ*, lăsând soluțiunile incolore. Lacurile făcute cu diferite materiĭ colorante, se întrebuințéză în văpsitorie.

Sulfatul de aluminiŭ, $(SO_4)_3\ Al_2 + 16H_2\ O$, se obține tratând silicatul de aluminiŭ cu acid sulfuric:

$$(Si\ O_3)_3\ Al_2 + 3SO_4\ H_2 = \underset{\text{Sulfat de aluminiŭ.}}{(SO_4)_3\ Al_2} + \underset{\text{Acid silicic}}{3Si\ O_3\ H_2}$$

Se filtréză pentru a se depărta acidul silicic și evaporându-se soluțiunea, se obțin foițe sidefóse de sulfat de aluminiŭ.

El este solubil în apă; o parte din acidul sĕŭ sulfuric póte să fie luat de amoniac transformându-se ast-fel în sulfat bazic.



Sulfat tetra-bazic de aluminiŭ=aluminita

Acest sulfat bazic se găsesce în natură și se numesce *aluminita*. Sulfatul de aluminiŭ póte să dea săruri duble cu sulfații de: potasiŭ, sodiŭ, amoniŭ, rubidiŭ, cesiŭ și taliŭ; aceste săruri duble se numesc *alaunĭ*. Ei cristaliséză cu câte 24 $H_2\ O$ în octaedriĭ saŭ cuburĭ și sunt isomorfi. Ast-fel avem:

$(SO_4)_3\ Al_2.SO_4\ K_2 + 24\ H_2O$
Sulfat dublu de aluminiŭ și potasiŭ = alaun potasic

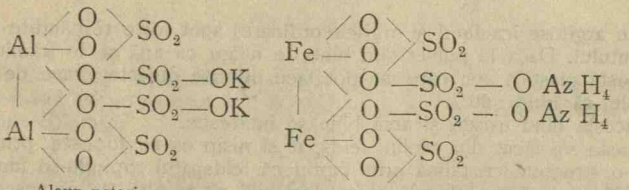
$(SO_4)_3\ Al_2.SO_4\ (Az\ H_4)_2 + 24\ H_2O$
Sulfat dublu de aluminiŭ și amoniŭ=alaun amonic

In aceste corpurĭ isomorfe Al póte fi înlocuit prin Fe, Cr și Mn, d. e:

$(SO_4)_3\ Fe_2.\ SO_4\ K_2 + 24\ H_2O$
Sulfat dublu de fer și potasiŭ=alaun de fer și potasiŭ.

$(SO_4)_3\ Mn_2.\ SO_4\ Na_2 + 24\ H_2O$
Sulfat dublu de mangan și sodiŭ=alaun de mangan și sodiŭ.

Constituția acestor corpurĭ este următórea:



Alaun potasic

Alaun de fer și amoniŭ

Mai însemnat dintre aceștia este *alaunul potasic*, numit și *alaun ordinar (piatră acră)* $(SO_4)_4\ Al_2,\ K_2 + 24H_2\ O$; se prepară tratând sulfatul de aluminiŭ saŭ sulfatul bazic de aluminiŭ și potasiŭ, *(Alunita)* ce se găsesce lângă Roma (la Tolfa) și în Ungarra, cu sulfat de potasiŭ.

Alaunul acesta este un solid, incolor și cristalizéză în octaedrii mari. 100 părți de apă disolvă 9 gr. 22 alaun la 10° și 35 gr. la 100°. La 92° se topesce în apa sa de cristalizare, pe care o pierde cu totul la roșu închis, transformându-se în o masă spongiósă, care ese afară din creuzetul în care s'a calcinat (fig. 179). In acéstă stare se numesce *alaun calcinat*. La o temperatură și mai înaltă se discompune dând SO_2 și O, iar în creuzet rămâne un amestec de $Al_2 O_3$ și $SO_4 K_2$. Calcinat fiind cu cărbune se transformă într'un amestec poros de $Al_2 O_3$, sulfură de potasiŭ și cărbune, care aruncat în aer umed se aprinde spontaneŭ, ardênd cu scânteĭ viĭ. Acesta se numesce *piroforul lui Homberg*.

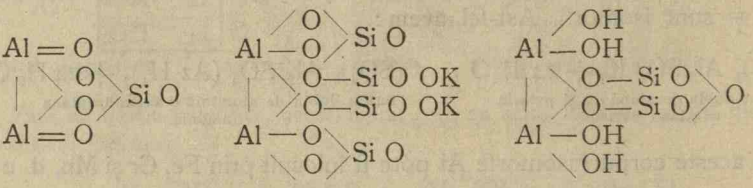
Fig. 178. Cristale de alaun.

Când tratăm soluțiune de alaun cu carbonat de potasiŭ și lăsăm în urmă să cristalizeze, obținem cristale cubice de alaun.

Intrebuințări. El se întrebuințéză în văpsitorie și în medicină.

Fig. 179. Alaun calcinat

Silicații de aluminiŭ. Există în natură numeroși silicați atât anhidriĭ cât și hidratați, carĭ conțin adesea afară de aluminiŭ și fer, potasiŭ, etc. Aceștĭ silicați sunt formați atât cu acidul silicic cât și cu acidiĭ polisilicicĭ. Se cunosc următoriĭ cu constituție mai simplă:



Distenul și andalusita — Leucita — Caolinul

La acestia putem adăoga *feldspatul* ($Si_6 O_{16} Al_2 K_2$) și tóte varietățile de silicați de aluminiŭ impurĭ, amestecați cu silicat de fer, carbonat de calciŭ, etc., numite în genere *argile*.

Materiile argilóse (caolinul și argilele ordinare) sunt fórte răspândite la suprafața pământuluĭ. Daca le pulverizăm bine, le udăm cu apă și le frămîntăm formézĕ o pastă plastică, cu care se pot face diferite obiecte (vase de porțelan, faianțe, óle, cărămidĭ, etc.).

Pasta acésta fiind uscată și arsă bine se întăresce.

Dacă pasta s'a făcut din caolin, feldspat și nisip ea se topesce prin căldură căpătând o structură cristalină prin faptul că feldspatul topindu-se umple porii argiluluĭ. Masa dură, translucidă și impermabilă, ce rezultă, se numesce *porțelan*. Ea póte fi ornată cu diferite desemnurĭ făcute cu oxidiĭ metalicĭ colorați și acoperită cu un smalț transparent.

Când pasta e făeută din argilă, care nu este atât de curată ca caolinul, și nisip, ea devine dură și albă prin calcinare și se numesce *faianță*; acésta póte să fie acoperită cu un smalț sticlos, colorat saŭ nu pentru a o face impermeabilă.

Când argila este fórte feruginósă și amestecată cu nisip și *marne* (argilă ames-

tecată cu CO_3 Ca) se obține o pastă din care se fac ólele ordinare. Smalțul cu care se acoper acestea este un silicat de plumb și aluminiŭ.

Argilele marnóse amestecate cu nisip se transformă într'o pastă din care se fac cărămidĭ, olane, óle de florĭ, etc. Ele sunt de colóre roșie, din cauza oxiduluĭ de fer ce conțin. Când pasta conține nisip maĭ mult și materialul din care e făcută a fost bine pulverizat, amestecat, comprimat cu putere și calcinat la o temperatură înaltă în cât o parte din silicaț să se topéscă, se obține *bazaltul artificial*.

Orĭ-care ar fi natura pasteĭ din care se fac vasele, lucrarea eĭ se face cu mâna pe o masă, ce se învêrtesce cu piciorul saŭ cu o mașină de vaporĭ, după trebuință. Figura 180 arată dispoziția unuĭ atelier de olărie.

Fig. 180. Interiorul unuĭ atelier de olărie.

Cromul

$$Cr = 52{,}4$$

Istoricul. El a fost descoperit și separat de *Vauquelin* la 1797 din cromatul de plumb *(crocoisa)*, ce se găsesce în Siberia. I s'a dat numele ce-l pórtă din cauză că dă săruri colorate.

Starea naturală. Cromul se găsesce în diferite combinațiĭ ca: cromatul de plumb roșu *(crocoisa)*, cromitul de fer (Cr_2 O_3 Fe O), etc.

Preparația. *Deville* a preparat cromul reducênd oxidul de crom prin căldură la temperaturĭ înalte. *Wöhler* l'a obținut maĭ ușor reducênd clorura de crom prin zinc, când sunt topite într'un creuzet la temperatură înaltă dimpreună cu clorura de sodiŭ ca topitor. Cromul rĕmâne cristalizat în masa zinculuĭ, de care se separă prin acidul azotic.

Proprietăți. El e metal alb cenușiŭ, cristalizéză în octaedriĭ regulați, duri ca și corindonul; e mai puțin alterabil în aerul umed, de cât ferul. La roșu arde într'un curent de oxigen, aruncând scînteĭ întocmaĭ ca ferul. El arde în clor transformându-se în sesquiclorură de crom ($Cr_2 Cl_6$). La roșu discompune apa și topit cu clorat de potasiŭ, arde dând un cromat.

Clorura cromósă, $Cr Cl_2$, e un corp alb solubil în apă.

Clorura cromică, $Cr_2 Cl_6$, se prepară întocmaĭ cu clorura de aluminiŭ, se prezintă în foĭ lucitóre; e fórte puțin solubilă în apa fierbinte.

Sesquioxidul de crom, $Cr_2 O_3$, se obține calcinând la roșu bicromatul de potasiŭ cu sulf:

$$Cr_2 O_7 K_2 + S = SO_4 K_2 + Cr_2 O_3$$

In stare hidratată se obține tratând clorura cromică cu amoniac.

$$Cr_2 Cl_6 + 6Az H_4 OH = 6Az H_4 Cl + Cr_2 (OH)_6$$

Oxidul anhidru este fuzibil la flacăra suflătoruluĭ și în stare topită sgârie cuarțul. Calcinat fiind cu hidrațiĭ alcalinĭ în contact cu aerul dă cromatul de potasiŭ ($CrO_4 K_2$).

Trioxidul de crom (*anhidrida cromică*), CrO_3, se obține tratând o soluțiune de bicromat de potasiŭ cu acid sulfuric concentrat:

$$Cr_2 O_7 K_2 + SO_4 H_2 = SO_4 K_2 + 2Cr O_3 + H_2 O.$$

Se maĭ póte obține introducênd vaporĭ de clorură de cromil într'o capsulă de platină cu apă:

$$Cr O_2 Cl_2 + H_2O = Cr O_3 + 2H Cl.$$

El e un corp cristalizat, de colóre roșie, fórte deliquescent, solubil în alcool. Pus în apă ne dă acidul cromic, care nu e stabil de cât în soluțiune și se deshidratéză fórte ușor:

$$Cr O_3 + H_2 O = C_2 O_4 H_2.$$

La 300° se topesce iar la o temperatură maĭ înaltă se discompune. El se întrebuințéză ca oxidant în chimia organică.

Dicromatul de potasiŭ, $Cr_2 O_7 K_2$, se obține calcinând cromitul de fer cu azotat de potasiŭ. Cristalele luĭ sunt anhidre, de colóre roșie portocalie. El se disolvă în de 10 orĭ greutatea sa de apă și e otrăvitor. Calcinat fiind se discompune în cromat de potasiŭ, sesquioxid de crom și oxigen:

$$4Cr_2 O_7 K_2 = 4Cr O_4 K_2 + 2Cr_2 O_3 + 3O_2.$$

Acidul sulfuric atacă dicromatul formând sulfat dublu de crom și de potasiŭ:

$$2Cr_2 O_7 K_2 + 8SO_4H_2 = 2(SO_4)4Cr_2 K_2 + 8H_2 O + 3O_2$$

Alaun de crom și potasiŭ.

Acest amestec se întrebuințéză ca oxidant în chimia organică. Dicromatul se întrebuințéză pentru elementele *Grenet*.

Cromatul neutru de potasiŭ, $Cr\ O_4\ K_2$, se obține tratând dicromatul cu carbonat de potasiŭ. El cristaliséză în prisme rombice drepte, anhidre, de colóre galbenă ca lămâia. Este solubil în apă caldă și are putere de a colora fórte pronunțată; ast-fel o parte coloréză 40.000 părți apă. El este otrăvitor și se întrebuințéză în văpsitorie și la fabricarea cromatuluĭ de plumb (galben de crom).

Manganul

$$Mn = 54{,}8.$$

Istoricul. El a fost indicat la 1774 de *Scheele* în bioxidul de mangan ($Mn\ O_2$) și izolat maĭ în urmă de *Gahn*.

Starea naturală. Manganul se găsesce în natură ca: bioxid *(pirolusita)*, sesquioxid *(braunita)*, sesquioxid hidratat *(acerdesă)* și carbonat *(spatul manganifer)*.

Preparația. Bunsen a obținut cantități marĭ de mangan descompunênd sesquiclorura de mangan prin curentul electric. Aceeași clorură redusă prin vaporĭ de sodiŭ dă manganul cristalizat (Frémy).

Deville calcinând la roșu deschis carbonatul de mangan cu cărbune, a obținut o carbură de mangan.

Proprietățĭ. Manganul se alteréză cu ușurință în aer și descompune apa la 100°. Din cauza acésta se păstréză în oleŭ de petrol ca și sodiul. Densitatea luĭ este 7,2. El e fórte dur, sgârie sticla și e destul de tenace pentru a putea fi pilit.

El formézĕ douĕ feluri de săruri, anume: *săruri manganóse*, în care avem M_n^{II} (bivalent) și săruri *manganice* în care intră $(M_n^{IV}—M_n^{IV})^{VI}$ (hexavalent).

Clorura manganósă, $Mn\ Cl_2$, se obține în timpul preparațiunii cloruluĭ și se presintă în prisme romboidale de colóre roză.

Clorura manganică, $Mn_2\ Cl_6$, se obține disolvând sesquioxidul de mangan în acid clorhidric rece.

$$Mn_2\ O_3 + 6H\ Cl = Mn_2\ Cl_6 + 3H_2\ O.$$

Oxidul manganos, $Mn\ O$, se obține prin calcinarea carbonatuluĭ manganos saŭ prin reducerea celor-l'alțĭ oxidĭ aĭ manganuluĭ cu hidrogen. El e o pulbere verde, amorfă care se oxidéză ușor la aer, transformându-se în $Mn_3\ O_4$. Hidratul sĕŭ $Mn\ (OH)_2$ se obține precipitând o sare manganósă cu KOH.

Bioxidul de mangan, $Mn\ O_2$, se găsesce în natură cristalizat în prisme rombice oblice, de colóre negriciósă, și se numesce *pirolusită*. Se întrebuințéză pentru prepararea oxigenuluĭ și a cloruluĭ.

Sesquioxidul de mangan, $Mn_2\ O_3$, există în natură în stare anhidră *(braunita)* și hidratată *(acerdesa)*.

Oxidul salin de mangan, $Mn_3 O_4$, se găsesce în natură și se numesce *hausmanită*. El se obține și la prepararea oxigenuluĭ din $Mn O_2$.

Acidul manganic, $Mn O_4 H_2$, se cunósce în numeróse sărurĭ și se obține calcinând bioxidul de mangan cu azotatul de potasiŭ. Soluțiunile sale sunt de colóre verde, însă fórte nestabile transformându-se în acid permanganic:

$$3Mn O_4 K_2 + 2H_2 O = 2Mn O_4 K + Mn O_2 + 4KOH.$$

Permanganatul de potasiŭ, $Mn O_4 K$, se póte obține trecênd clor într'o soluțiune de manganat:

$$2Mn O_4 K_2 + Cl_2 = 2K Cl + 2Mn O_4 K.$$

In industrie se obține calcinând bioxidul de mangan cu KOH și azotat de potasiŭ. El este un corp cristalizat în prisme rombice, de colóre violetă negriciósă. Soluțiunile luĭ sunt colorate în violet. El este un oxidant puternic și se întrebuințéză în chimia organică; de asemenea se întrebuințéză în industrie pentru decolorarea țesăturilor, bureților, etc.

De cât-va timp se *întrebuințéză pentru fabricarea fontelor cu mangan.*

Ferul

$$Fe = 55{,}9.$$

Istoricul. Este greŭ a se afla data când s'a cunoscut ferul. Indată după epoca de piatră se cunoscu arama și nu ferul. După óre-carĭ scrierĭ ale poeților grecĭ este sigur stabilit că ferul se cunósce cel puțin cu 1000 anĭ înaintea ereĭ creștine. La începutul imperiuluĭ roman întrebuințarea luĭ era rĕspândită și se practica călirea oțeluluĭ.

Starea naturală. Ferul e fórte rĕspândit în natură atât în stare nativă cât și în diferite combinațiunĭ. In stare nativă se găsesce d'impreună cu nichelul în pietrele meteorice. De curând însă *Daubrée* și *Meunier* aŭ găsit ferul nativ în nisipurile aurifere de la Berezowsk lângă Ekaterinburg în Uralĭ în formă de grăunțe, carĭ cântăreaŭ până la 30 gr. Acest fer nu conținea nichel.

Intre combinațiunĭ avem maĭ însemnate următórele:

$Fe_3 O_4$ *Oxidul magnetic de fer*, de colóre négră, se găsesce în Svedia și Norvegia. Din el se face fer de calitate bună.

$Fe_2 O_3$ *sesquioxidul de fer anhidru și cristalizat* numit *fer oligist*, există în insula Elba și în Vosgi.

» *sesquioxidul de fer anhidru compact și roșu* cu structura fibrósă, numit *hematită roșie*, saŭ cu structura pămîntósă numit *ocru roșu.*

$Fe_2 (OH)_6$ *sesquioxidul de fer hidratat;* pulbere galbenă numită *limonită*, saŭ brună numită *hematită* brună.

$CO_3 Fe$ *carbonatul de fer* numit și *sideroză* saŭ *fer spatic*, se găsesce în Pirineĭ, la S-te Etienne, în Anglia și în Stiria.

$Fe S_2$ *bisulfura de fer* numită *pirită* saŭ *marcasită* după sistemul în care cristaliséză.

Metalurgia feruluĭ. Orĭ-care ar fi minereul de fer, ce se întrebuinţéză pentru prepararea feruluĭ este maĭ întâĭ sdrobit într'o piuă B (fig 181) care e pusă în mişcare printr'un curent de apă F R. Acéstă apă spală în acelaş timp minereul de pământul cu care e amestecat. Spĕlarea se continuă şi pe cutiile înclinate (fig. 182).

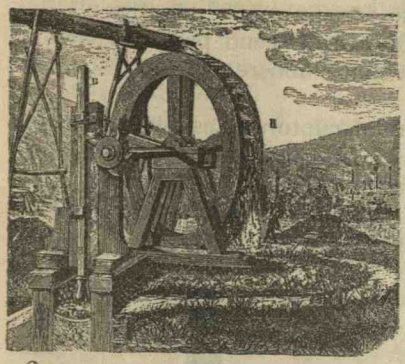


Fig. 181. Sdrobirea minereuluĭ de fer.

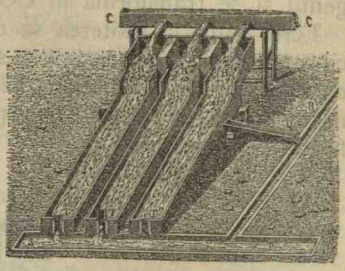


Fig. 182. Spĕlarea minereuluĭ de fer.

Preparaţia feruluĭ se bazéză pe reducerea oxidilor sĕĭ prin cărbune:

$$Fe_2O_3 + 3C = Fe_2 + 3CO$$
$$Fe_3O_4 + 4C = Fe_3 + 4CO$$

Cărbunele întrebuinţat póte fi saŭ coc saŭ cărbune de lemn.

Insă, din cauză că ferul obţinut nu se póte topi şi lipi împreună de cât la o temperatură înaltă, se întâmplă că în acelaş timp o parte din el intră în combinaţiune cu argila, pe care minereul o maĭ conţine, formând un silicat dublu de aluminiŭ şi fer *(sgură)*, care este depărtat şi prin care se pierde o parte de fer. Se póte împedeca acéstă pierdere amestecându-se minereul cu carbonat de calciŭ *(castină)*. In acest caz sgura este formată numaĭ din silicat de aluminiŭ şi calciŭ care se póte depărta fără pierdere de fer. Pentru a face acésta trebue să lucrăm la o temperatură cu mult maĭ înaltă, ferul se combină cu carbonul, ast-fel în cât nu obţinem fer curat ci o carbură de fer *(tuciŭ, fontă)*.

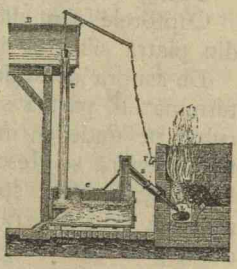


Fig. 183. Prepararea feruluĭ (metoda catalană).

Aceste operaţiunĭ se fac prin următórele douĕ metóde:

1. *Metoda catalană* consistă în a reduce sesquioxidul de fer prin cărbune de lemn. Ea se întrebuinţéză numaĭ în localităţile unde pădurile sunt ieftine şi minereul fórte avut în fer, precum în: Corsica, Pirineĭ şi în Bulgaria la Somacoff (lângă Sofia). Minereul se introduce într'un creuzet pătrat L., în care

e amestecat și acoperit cu cărbuni (fig. 183). Se aprind cărbunii și se suflă un curent de aer prin suflătorul S.

Acest suflător se compune din o cutie cu aer C în care intră apa din sghiabul B prin tubul de lemn T. Aerul e împins prin S în cuptorul L. Cutia C se umple necontenit cu aer, care e absorbit prin deschiderile din T, când lăsăm să cadă apa ridicând dopul prin manivela P.

In cuptórele catalane reducerea se face în modul următor:

Aerul transformă carbonul în CO_2, care trecênd peste cărbune înroșit se transformă în CO. Acesta reduce minereul de fer, îi iea oxigenul și se transformă în CO_2.

Ferul topit la scóterea sa din fundul cuptoruluĭ este bătut bine cu ciocanul pentru a se separa sgura lichidă (silicat de aluminium și fer), cu care este amestecat. Ast-fel se obține un fer móle, maleabil și tenace. Prin acest procedeŭ se perde jumĕtate din ferul minereuluĭ sub formă de sgură.

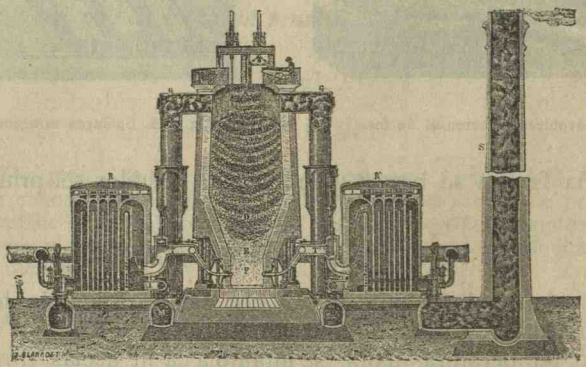


Fig. 184. Prepararea feruluĭ (metoda cuptórelor înalte).

2. *Metoda cuptórelor înalte.* Cea maĭ mare cantitate de fer se scóte astădĭ prin descărbunarea tuciuluĭ, după cum vom vedea maĭ în urmă.

Tuciul acesta se obține prin *cuptóre înalte.*

Cuptórele sunt făcute dintr'un con DE cu baza în sus construit din piatră siliciósă infuzibilă (acéstă parte se maĭ numesce *etalaje).*

De-asupra acestuia se află un alt con maĭ larg cu baza în jos CB, terminat la partea superióră prin deschiderea A numită gura cuptoruluĭ, pe unde se introduce minereul și cărbunii de pămînt. La partea inferióră se deschide într'un cilindru EF făcut din cărămidă refractară, în care se petrece reacțiunea (numit *uvrajul).* Dedesubtul acestuia este un creuzet mare, care are la partea inferióră o deschidere, prin care curge tuciul, iar la partea anterióră are un brâŭ de zidărie numit *damă*, pe de-asupra căreia se scóte sgura. Intre creuzet și cilindru pĕtrund suflătórele.

Cuptórele acestea aŭ o înălțime cam de 18 m. Ele se încarcă în mod alternativ cu minereŭ și coc (saŭ cărbune de pămînt), la care

se adaogă în micĭ cantităţi *castină* când ganga e siliciósă saŭ materiĭ silicióse când ganga este calcarósă. Cărbunele în apropierea suflătórelor e transformat în CO_2, care ridicându-se în sus peste cărbunele înroşit e transformat în CO. Acesta întâlnesce minereul inferbîntat pe care 'l reduce transformându-se iarăşĭ în CO_2, care ese prin ţevile G, G'.

Ferul sub influenţa temperatureĭ înalte se combină cu cărbunele şi fonta formată se scurge în creuzet, de unde e lăsată să curgă în forme. Sgura este depărtată în timpul acesta prin deschiderea, ce se află de-asupra dameĭ.

Gazele, ce es prin A conţin : 7,15% CO_2; 62,47 % Az, ca gaze inerte şi 23,37 % CO; 2,06 % H, ca gaze combustibile, carĭ amestecate cu aerul ard trecênd prin o serie de camere R', de unde prin N' sunt duse în coşul S. Când camerile R', făcute de cărămidă refractară, sunt înroşite, aceste gaze sunt trecute prin H în camerile R şi de acolo prin N în acelaşĭ coş S; ast-fel camerile R şi R' pot fi alternativ înroşite pentru a înfierbînta aerul, ce se suflă în cuptor; de aicĭ rezultă o mare economie de combustibil. Pentru acésta pe când gazele ard în R' se introduce prin R deja înroşit aerul care trece la suflătórele TT'; când R s'a răcit se conduc în el gazele şi aerul se injectéză prin camerile R'. In ambele cazurĭ curentul de aer urméză un drum invers cu curentul gazelor, ce es din cuptor.

Aceste camere se numesc *recuperatóre* şi aŭ fost introduse de *Whitwell.*

Tuciul saŭ *fonta* e o combinaţiune a carbonuluĭ cu ferul. Se cunosc maĭ multe varietăţi de fontă carĭ se deosibesc prin cantitatea de carbon, siliciŭ, fosfor şi mangan, ce conţin. Maĭ principale între acestea, sunt următórele.

Fonta albă conţine aproximativ 5 % carbon, care ar corespunde după *Boussingault* la formula: Fe_5 C. Ea e albă argintie, sfărâmiciósă, dură, nu póte fi pilită şi se topesce între 1050° şi 1100°; densitatea eĭ este 7,44—7,84. Ea se întrebuinţéză la facerea obiectelor turnate în tipare precum: colóne, etc. şi cu deosebire pentru prepararea feruluĭ şi a oţeluluĭ. Disolvată în acid clorhidric dă clorură ferică şi gaze hidrocarbonate.

Fonta cenuşie conţine o cantitate maĭ mare de carbon de cât acea necesară feruluĭ pentru combinaţiune. Excesul de carbon este disolvat în masa eĭ, iar la rece se depune sub forma de grafit cristalizat în interiorul maseĭ, ceea ce face ca fonta acésta să aibă colóre cenuşie. Acéstă fontă e grăunţósă, se póte găuri şi pili, şi se topesce la 1200°. Densitatea eĭ este 6,79—7,05. Din ea se fac o mulţime de obiecte turnate. Disolvată în acidul clorhidric dă clorura ferică, hidrocarbure şi cristale de grafit.

Descarburarea (afinagiul) fonteĭ pentru prepararea feruluĭ. Procedeul *Comtois*, consistă în a calcina fonta albă într'un creuzet pătrat *ab* (fig. 185) amestecată cu cărbune aprins într'un curent puternic de aer,

ce vine prin suflătorul *t*. Carbonul fonteĭ se transformă în CO_2 și ferul formézĕ o masă compactă. In acelaș timp siliciul și fosforul prin oxidație se tranformă în silicați și fosfați de fer (sgura).

Ferul se separă de sgură prin batere cu ciocanul. Se obțin ast-fel 76 kgr. fer din 100 kgr. fontă.

Procedeul englez (pudlaj) consistă în a descarbura fonta înferbîntând-o la roșu deschis într'un cuptor special prin flacăra cărbunilor de pămînt. Fiind-că masa trebue amestecată necontenit, *Danks* introduse pudlajul mecanic. Pentru acésta fonta se pune în cilindrul A (fig. 186) care se învîrtesce împrejurul axuluĭ sĕŭ, iar flacările cuptoruluĭ F trec asupra eĭ. Prin acest procedeŭ se obțin 83% fer.

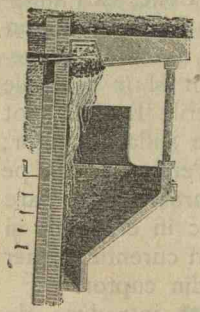


Fig. 185. Cuptorul Comtois

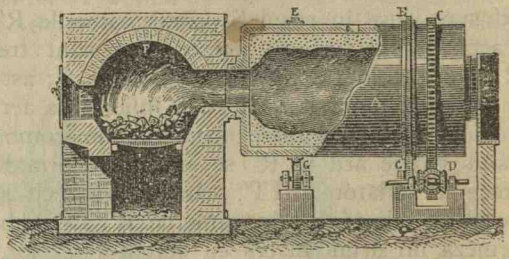


Fig. 186. Cuptorul *Danks*.

Ferul pur se obține reducênd oxidul de fer (preparat prin calcinarea oxalatuluĭ de fer) printr'un curent de hidrogen cald.

Proprietăți. Ferul e alb, puțin violet, cristalizézĕ în cuburĭ saŭ octaedrii. Când structura luĭ este fibrósă, el este maleabil, ductil și cel maĭ tenace dintre metale; un fir cu diametrul de 2^{mm} póte ținea 250 kgr. fără a se rupe. Densitatea luĭ este 7,84. El se topesce la 1500^0 înmuindu-se și devenind pastos înainte de topirea complectă, ast-fel în cât se póte lucra cu înlesnire.

Cu timpul structura luĭ devine granulósă și el capĕtă un aspect luciŭ; atunci e sfărămicios și tenacitatea luĭ e mult scădută. Din acéstă causă construcțiile de fer trebuesc schimbate după cât-va timp pentru că ele nu maĭ aŭ resistența necesară.

Dintre tóte corpurile ferul are proprietățĭ magnetice maĭ bine pronunțate, perdêndu-le când îl încălḑim la roșu.

El se combină direct cu toțĭ metaloiḑiĭ afară de azot. La temperatura ordinară nu e atacat de aerul uscat; aerul umed și bioxidul de carbon îl oxidéxă dând rugina, care e un hidrat de sesquioxid de fer conțiind puțin amoniac. Acéstă rugină se propagă încetul cu încetul de la suprafața luĭ către părțile din lăuntru și le distruge.

Pentru a apĕra ferul de ruginire se acopere la suprafață cu un strat de zinc (fer galvanizat) saŭ cu un strat de staniŭ (tinichea).

Ferul discompune apa la roșu, transformându-se în oxid magnetic (vedĭ fig. 3). Aceeași transformare o sufere când îl ardem în oxigen

(vedĭ fig. 38). El atacă cu ușurință acidul sulfuric saŭ clorhidric, dând hidrogen (fig. 4). Acidul azotic diluat îl disolvă dând azotat de fer, protoxid și bioxid de azot (vedĭ pag. 111), iar acidul azotic concentrat nu 'l atacă.

Ferul preparat prin reducerea cloruréĭ ferice prin hidrogen póte conține până la 260 volume de hidrogen. In starea acésta aruncat fiind în aer, se aprinde spontaneŭ; din acéstă cauză se numesce *fer piroforic*.

Ferul combinat cu 0,7—1,5 % carbon se numesce *oțel*. Acesta este alb, lucitor, maĭ fuzibil, maĭ maleabil și maĭ ductil de cât ferul. Dacă 'l rĕcim cu încetul după topire, se póte pili ca și ferul.

Oțelul rĕcit brusc (călit) devine fórte elastic, dur și se sparge ușor. Duritatea luĭ e atât de mare în cât sgârie sticla și nu se póte pili; densitatea luĭ este între 7,6 și 8,0.

Oțelul se póte căli turnându-l brusc în apă rece, oleŭ saŭ mercur.

Fabricarea oțelului. El se prepară saŭ descarburând în mod incomplect fontele saŭ carburând ferul. In cazul întâiŭ avem oțelul *natural*, oțelul *pudlat* și oțelul *Bessemer*, în cazul al doilea oțelul de *cementație*.

Oțelul natural se obține descarburând într'un cuptor încălțit cu gaz fontele cu mangan, ce aŭ fost obținute cu cărbune de lemn.

Oțelul pudlat se obține din aceleași fonte în cuptórele de pudlagiŭ. El este maĭ inferior în calitate față de cel d'întâiŭ.

Oțelul Bessemer se obține introducênd până la 10.000 kgr. fontă siliciósă într'un creuzet (fig. 187) de ter căptușit cu cărămidă refractară, care se póte mișca împrejurul axuluĭ sĕŭ de suspensiune Hm, și se numesce convertisorul luĭ Bessemer. Prin partea inferióră se introduce un curent de aer care oxidéză siliciul, carbonul, etc. Se adaugă în urmă fontă cu mangan și după 5 minute oțelul se tórnă. Manganul curață oțelul de urmele de siliciŭ, iar carbonul fonteĭ introduse în urmă, carburéză tot ferul transformându-l în oțel.

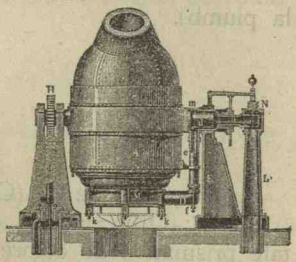


Fig. 187. Convertisorul luĭ Bessemer.

Oțelul de cementație se prepară înferbântând la roșu drugĭ de fer, înveliți în cărbune, materiĭ animale, cenușe și sare.

După 12 dile de încălțire oțelul este gata.

Ferul, tuciul și oțelul sunt atât de întrebuințate în industrie în cât fără ele nu ar fi posibilă civilizația. S'a dis cu drept cuvînt că o țară consumă fer cu atât maĭ mult, cu cât civilizația eĭ este maĭ înaintată.

Intrebuințarea. Oțelul cu deosebire se întrebuințéză pentru un mare numĕr de obiecte necesare. Din el se fac arcurĭ, instrumente mecanice saŭ chirurgicale, arme, cuțite, șine, topóre, etc.

Ferul are douĕ felurĭ de sărurĭ: *feróse* în care avem Fe'' și *ferice* în care avem $(Fe^{IV}—Fe^{IV})^{VI}$.

Clorura ferósă, $Fe\ Cl_2$, se obține trecênd acid clorhidric gazos peste fer înroșit. Ea e corp alb sidefos.

Clorura ferică, $Fe_2\ Cl_6$, se obține trecênd un curent de clor peste bucăți de fer. Combinația se face cu incandescență și se obțin lamele hexagonale de colóre roșie prin transparență. Ea e fórte solubilă în apă, alcool și eter.

Clorura ferică închégă albumina și sângele și se întrebuințéză în medicină.

Oxidul feros, Fe O, se prepară reducênd sesquioxidul de fer prin oxidul de carbon. El e o pulbere négră și se oxidéză ușor la căldură. Hidratul sĕŭ $Fe\ (OH)_2$ se obține tratând o sare ferósă prin potasă. Este alb, însă se înverdesce imediat în contact cu aerul și în urmă ia o colóre bruna roșietică prin faptul că se oxidéză și se transformă în hidrat feric $Fe_2\ (OH)_6$.

Oxidul feric, $Fe_2\ O_3$, este fórte respândit în natură și se póte obține calcinând sulfatul feric bihidratat (vedĭ pag. 79). El e de colóre roșie brună, se numesce și *colcotar* și se întrebuințéză pentru fabricarea văpselelor și pentru lustruirea metalelor.

Hidratul feric, $Fe_2\ (OH)_6$, se obține tratând o sare ferică cu amoniac.

Oxidul magnetic, $Fe_3\ O_4$, se găsesce în natură și se prepară ardênd ferul în oxigen. Din el sunt făcuți magneții naturalĭ. El póte fi considerat ca un *ferat feros* din aceeași cauză ca și miniul (vedĭ la plumb).

$$Fe^{IV}\begin{cases} O \\ -O \\ -O \\ O \end{cases} > Fe^{II} \quad > Fe^{II}$$

Acidul feric, $Fe\ O_2\ (OH)_2$, există sub forma de sare de potasiŭ: $Fe\ O_2\ (OK)_2$ = ferat de potasiŭ. Acastă sare se prezintă în cristale prismatice de colóre roșie închisă. Ea este solubilă în apă, colorând-o pe acésta în roșu.

Sulfura ferósă, Fe S, există în ferul meteoric și se póte prepara topind pulbere saŭ bucățele de fer cu sulf. Ea servesce la prepararea hidrogenuluĭ sulfurat (pag. 66).

Bisulfura de fer, $Fe\ S_2$, este fórte respândită în natură.

Ea e o substanță dimorfă: cristalizéză în sistemul cubic, se numesce *pirită marțială*, iar în sistemul prismeĭ rombice drepte de colóre galbenă-verdue se numesce *marcasită*.

Sulfatul feros, $SO_4\ Fe + 7H_2\ O$ (calaican verde), se obține calcinând piritele la aer, saŭ tratând resturile de fer cu acid sulfuric impur. Este cristalizat în prisme rombice oblice, de colóre verde ca smaraldul. Calcinat la 300° perde tótă apa luând o colóre albă. La roșu închis se descompune în:

$$2SO_4\ Fe = SO_3 + SO_2 + Fe_2\ O_3.$$

El se oxidéză cu mare ușurință transformându-se în sulfat feric bihidratat și colorându-se prin urmare în roșu gălbuĭ:

$$4SO_4\ Fe + O_2 + 2H_2\ O = 2(SO_4)_2\ Fe_2\ (OH)_2$$

Sulfat feric bihidratat.

Oxidația acésta se face maĭ ușor sub influența acidului azotic saŭ a clorurului.

$$6SO_4\ Fe + 3Cl_2 = 2(SO_4)_3\ Fe_2 + Fe_2\ Cl_6$$

Sulfat feric. Clorura ferică.

El se întrebuințéză pentru fabricarea negreleĭ (cerneleĭ), pentru desinfectarea latrinelor, în văpsitorie, etc.

Carbonatul feros, $CO_3\ Fe$, există în natură cristalizat în romboedri și se numesc *fer spatic* saŭ *siderosă*. Se găsesce maĭ cu sémă în Anglia pe lângă depositele de cărbuni și este exploatat pentru prepararea ferului. El se póte prepara precipitând sulfatul feros prin carbonat de sodiŭ:

$$SO_4\ Fe + CO_3\ Na_2 = CO_3\ Fe + SO_4\ Na_2$$

Acest precipitat alb, amorf, lăsat în apă, absórbe oxigen, desvoltă CO_2 și se transformă în sesquioxid de fer.

$$4CO_3\ Fe + O_2 = 2\ Fe_2\ O_3 + 4CO_2$$

El se întrebuințéză în medicină și să găsesce ca bicarbonat în apele feruginóse.

14. Nichelul.

$$Ni = 58{,}6.$$

A fost descoperit de *Cronstaedt* la 1751 în arseniura de nichel numită *nichelină*. El există în natură ca sulfoarseniură $Ni\ S_2$. $Ni\ As_2$, ca carbonat bazic și ca silicat de magneziŭ și nichel: *garnierita* saŭ *numeita*. Acesta din urmă servesce cu deosebire la prepararea nicheluluĭ și se găsesce în Caledonia nouĕ. Mina cea maĭ avută e la *Sudbury în Canada*.

Preparația. Nichelul se prepară reducênd oxidul de nichel prin cărbune.

$$Ni\ O + C = CO + Ni$$

Proprietăți. El e un metal alb ca argintul, fórte ductil și fórte meleabil. După mangan e cel maĭ dur dintre metale. Tenacitatea luĭ e maĭ mare de cât a ferului; un fir cu diametrul de 1mm. póte ținea 90 kgr. El este magnetic la temperatura ordinară și pierde acéstă proprietate la 250°. Densitatea luĭ este 8,8. Se topesce ceva maĭ ușor de cât ferul. La aer nu se oxidéză de cât la temperaturĭ înalte. La cald se combină direct cu clorul, sulful și arsenicul precum și cu carbonul, dând un fel de fontă.

Acidul clorhidric și sulfuric 'l disolvă cu greŭ, mai bine 'l disolvă acidul azotic diluat. In acidul azotic concentrat devine pasiv ca și ferul. Redus prin hidrogen, dă o pulbere piroforică.

Nichelul formézā douĕ feluri de sărurĭ întocmaĭ ca și ferul, ast-fel avem:

$$SO_4\ Ni + 7H_2O;\ Ni\ Cl_2;\ Ni_2\ O_3;\ Ni\ O;\ Ni_2\ (OH)_6,\ \text{etc.}$$

Intrebuințarea. Nichelul se întrebuințézā în multe țĕrĭ pentru facerea monetelor; el intră în compoziția diferitelor aliage precum *packfong*, *mailechort* (vedĭ pag. 186), etc.

Sulfatul de nichel se întrebuințézā pentru nichelarea obiectelor pe cale galvanoplastică.

Cobaltul

$$Co = 58{,}6.$$

A fost descoperit de *G. Brandt*, inginer svedez, la 1733 în sulfoarseniura de cobalt. El există în natură ca arseniură $Co\ As_2$ și ca sulfoarseniură $Co\ S_2$. $Co\ As_2$.

Preparația. Se prepară ca și nichelul:

$$Co\ O + C = CO + Co.$$

El e alb argintiŭ, meleabil, cu densitatea 8,6. Este de doue orĭ maĭ tenace de cât ferul; un fir gros de 1 mm. póte susține 115 kgr. Se combină cu ușurință cu clorul, sulful și arsenicul.

Acidul clorhidric și sulfuric 'l disolvă cu greŭ; maĭ ușor se disolvă în acid azotic diluat. In acidul azotic concentrat devine pasiv.

Preparat fiind prin reducerea cu hidrogen, reține de 100 orĭ volumul sĕŭ de acest gaz și devine piroforic.

El formézā sărurĭ ca și nichelul.

Oxidul de cobalt, Co O, este un corp de colóre verde măslinie, iar hidratul luĭ $Co\ (OH)_2$ este de colóre roză. Disolvat fiind în borax topit il colorézā pe acesta în albastru. Cu oxidul de magneziŭ dă un compus de colóre roză, cu oxidul de aluminiŭ un compus albastru și cu oxidul de zinc un compus verde.

Acest oxid și combinațiunile luĭ se întrebuințézā pentru colorarea smalțurilor carĭ se daŭ pe porțelan, faianțe, etc.

Platina

$$Pt = 194{,}3.$$

Istoricul. A fost descoperită la 1735 în nisipurile aurifere ale fluviuluĭ *Pinto* (America de sud). Numele «platina» este diminutivul cuvîntuluĭ «plata», care însemnézā «argint» în limba spaniolă. La 1741 fu adusă în Europa.

Starea naturală. Ea există în natură în stare cristalină. Este amestecată cu: nisip, argint, aur, cupru, osmiură de iridiŭ, oxid magnetic de fer, titanat de fer, etc. Se găsesce in Brasilia, Borneo, Haïti, Birmania și la 1825 a fost găsită pe amândouĕ cóstele Ura-

luluĭ. Maĭ în urmă a fost găsită în California, Canada și Australia. Minele cele maĭ avute conțin 80% platină; cele din Ural conțin 76% platină, 11,7% fer, 4% iridiŭ, 1,4% paladiŭ, 4% cupru, 0,50% osmiură de iridiŭ, nisip, etc.

Prepararția Minereul se tratéză maĭ întâiŭ cu mercur pentru a disolva aurul și argintul. In urmă se topesce într'un creuzet de pămînt cu părțĭ egale de plumb și galenă (Pb S). Ferul și cuprul se transformă în sulfure pe când platina și cele-l'alte corpurĭ carĭ o însoțesc se disolvă în plumb. Amestecul acesta se calcinéză într'un cuptor de var pentru a depărta excesul de plumb, în urmă se disolvă în apă regală. Soluțiunea acéstă se evaporéză și rezidiul eĭ se calcinéză într'un cuptor de var pentru a se depărta oxidul de osmiŭ și a se transforma tetra-clorura de paladiŭ în biclorură insolubilă în apă. Se disolvă apoĭ în apă și soluțiunea se tratéză cu clorura de amoniŭ. Se obține un precipitat galben roșietic de $2AzH_4\ Cl + Pt\ Cl_4$, care conține și puțină sare de iridiŭ ($2Az\ H_4\ Cl + Ir\ Cl_4$). Amestecul acestor douĕ sărurĭ se calcinéză și se transformă într'un corp cenușiŭ poros care este *platina spongiósă*.

Fig. 188. Comprimarea platineĭ spongióse

Platina spongiósă este pusă într'un cilindru de fer, (fig. 188) în care se bate până când capĕtă aspectul metalic și consistența obicĭnuită (procedeul Wollaston).

S-te Claire Deville a obținut platina curată topind platina spongiósă într'un cuptor A (fig. 189), făcut din Ca O, cu ajutorul suflătoruluĭ sĕŭ cu gaz de iluminat și oxigen (E) Metale străine se oxidéză și intră în oxidul de calciŭ, iar platina rĕmâne curată și se tórnă în tipare de fer.

Pentru topirea unuĭ chilogram de platină se întrebuințéză 120 litri gaz și 60 litri oxigen.

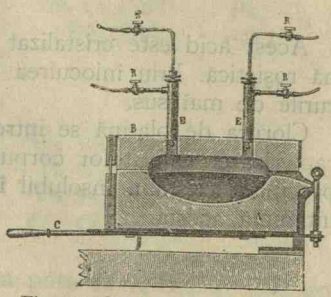


Fig. 189. Creuzeut de Ca O pentru topirea platineĭ

Proprietățĭ. Platina e un metal alb cenușiŭ, fórte móle, ductil, maleabil și tenace. Densitatea eĭ este 21,4. Ease topesce la 1770° și absórbe oxigenul ca și argintul.

Spongia de platină are proprietatea de a absorbi diferite gaze.

Negrul de platină (care se obține precipitând clorura de platină prin potasă și zachăr) condenséză până la 250 volume oxigen și 745 volume hidrogen.

Temperatura luĭ se ridică atât de mult în cât hidrogenul se aprinde (vedĭ fig. 15). Alcoolul, picat pe negrul de platină, se aprinde oxidându-se prin oxigenul absorbit de platină din aer.

Proprietatea de a absorbi gazele o are chiar și platina metalică. Platina nu se oxidéză la nicĭ o temperatură în contact cu aerul saŭ oxigenul. Ea se combină direct cu sulfuĭ, fosforul, arsenicul, borul, și siliciul, asemenea și cu metalele ușor fuzibile ca zincul și plumbul.

Acidul clorhidric, azotic și sulfuric nu aŭ nicĭ o acțiune asupra platineĭ. Cel maĭ bun disolvant al eĭ este apa regală. Hidratul de po-

tasiŭ și hidratul de litiŭ o disolvă de asemenea transformând'o în platinit de potasiŭ saŭ litiŭ precum : $Pt\,O.\,(OK)_2$.

Intrebuințări. Ea se întrebuințéză pentru fabricarea multor vase de laborator : capsule, creuzete, tuburĭ, etc., precum și în industrie pentru facerea vaselor în care se distilă acidul sulfuric.

Platina după cum este bivalentă saŭ tetravalentă, dă douĕ feluri de sărurĭ, ast-fel avem :

$$Pt\,Cl_2,\ Pt\,Cl_4,\qquad Pt\,O,\ Pt\,O_2$$

Tetraclorura de platină. $Pt\,Cl_4$, se obține disolvând platina în apă regală. Ea e un corp de colóre roșie brună, fórte solubil în apă. Cu clorurile alcaline dă sărurĭ duble numite *cloroplatinațĭ* precum :

$Pt\,Cl_4 . 2K\,Cl$	$=$	$Pt\,Cl_6\,K$	cloroplatinat de potasiŭ.
$Pt\,Cl_4 . 2(Az\,H_4)\,Cl$	$=$	$Pt\,Cl_6\,(Az\,H_4)_2$	» » amoniŭ.
$Pt\,Cl_4 . 2Na\,Cl$	$=$	$Pt\,Cl_6\,Na_2$	» » sodiŭ.

Aceste corpurĭ pot fi considerate ca sărurile *acidului cloroplanitic* $Pt\,Cl_6\,H_2$, care se obțin tratând o soluțiune de $Pt\,Cl_4$ cu $H\,Cl$,

$$Pt\,Cl_4 + 2H\,Cl = Pt\,Cl_6\,H_2$$

Acest acid este cristalizat în prisme deliquescente de colóre brună roșietică. Prin înlocuirea hidrogenuluĭ seŭ cu metale obținem sărurile de maĭ sus.

Clorura de platină se intrebuințéză în chimia analitică pentru caracterizarea diferitelor corpurĭ ; ast-fel cu sărurile de potasiŭ dă un precipitat cristalin insolubil în apă, pe când cu cele de sodiŭ nu se întâmplă acésta.

Privire generală asupra elementelor și combinațiunilor lor.

Este peste putință a se face orĭ-ce observațiune și a se trage orĭ-ce concluziune logică asupra corpurilor simple saŭ relative la numeroșiĭ compușĭ, la care daŭ nascere, fără a fi studiat maĭ întâiŭ proprietățile acestor corpurĭ. Numaĭ în aceste condițiĭ, orĭ-ce vedere generală póte să fie expusă și înțelésă cu succes.

Nomenclatura chimică. Din studiul corpurilor cuprinse în cele treĭ grupe am vĕdut că acestea pot să se combine odată saŭ de maĭ multe orĭ cu oxidrilul în raport cu valența lor, pentru a da nascere la *hidrațĭ* ; (vedĭ pag, 68, 70 107, 135, 146, etc.)

Ast-fel avem :

Grupul I	Grupul II	Grupul III
HOH	Cl OH	K OH
	S $(OH)_2$	Ca $(OH)_2$
	Ph $(OH)_3$	Au $(OH)_3$
	Si $(OH)_4$	Pt $(OH)_4$
	Ph $(OH)_5$	Va $(OH)_5$
	S $(OH)_6$	Fe_2 $(OH)_6$

Toţĭ hidraţiĭ acestor treĭ grupe pot să pérdă în parte saŭ în total hidrogenul şi oxigenul lor sub forma de apă, dând nascere la alţĭ hidraţĭ maĭ simplĭ saŭ la oxiḑĭ.

		Deshidratarea		
		Intâia	A doua	A treia
Grupa I .	H OH	—	—	—
Grupa II	Cl OH	Cl_2 O	—	—
	S $(OH)_2$	S O	—	—
	Ph $(OH)_3$	Ph O (OH)	Ph_2 O_3	—
	Si $(OH)_4$	Si O $(OH)_2$	Si O_2	—
	Ph $(OH)_5$	Ph O $(OH)_3$	Ph O_2 (OH)	Ph_2 O_5
	S $(OH)_6$	SO $(OH)_4$	SO_2 $(OH)_2$	SO_3
Grupa III	K OH	K_2 O	—	—
	Ca $(OH)_2$	Ca O	—	—
	Au $(OH)_3$	Au O (OH)	Au_2 O_3	—
	Pt $(OH)_4$	Pt O $(OH)_2$	Pt O_2	—
	Va $(OH)_5$	Va O $(OH)_3$	Va O_2 (OH)	Va_2 O_5
	Fe_2 $(OH)_6$	Fe_2 O $(OH)_4$	Fe_2 O_2 $(OH)_2$	Fe_2 O_3

Acéstă deshidratare parţială saŭ totală póte să se facă şi între doĭ hidraţĭ diferiţĭ aĭ aceluiaş grup, precum :

Grup II

$$\begin{matrix} Az\ O_2O \\ Az\ O \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} H \\ O\ H \end{matrix}} = Az_2\ O_4 + H_2\ O$$

Câte o moleculă de acid azotic şi azotos.

Grup III

$$\begin{matrix} K\ .\ O \\ Na \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} H \\ O\ H \end{matrix}} = Na\ KO + H_2\ O$$

Oxid de sodiŭ şi potasiŭ

Câte o moleculă de hidrat de K şi Na.

$$\begin{matrix} Si\ O \begin{matrix} \diagup\ O\ H \\ \diagdown \end{matrix} \\ CO \begin{matrix} \diagup\ O \\ \diagdown\ O\ H \end{matrix} \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} H \\ O\ H \end{matrix}} = Si\ CO_4\ H_2 + H_2\ O$$

Acidul carbosilicic, analog aciduluĭ dicarbonic.

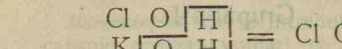
Câte o moleculă de acid silicic şi carbonic.

$$\begin{matrix} Ca < \begin{matrix} O\ H \\ O \end{matrix} \\ K - \boxed{\begin{matrix} H \\ O\ H \end{matrix}} \end{matrix} = Ca\ KO\ OH + H_2\ O$$

Hidrat de calciŭ şi sodiŭ (calce sodată).

Câte o moleculă de hidrat de Ca şi K.

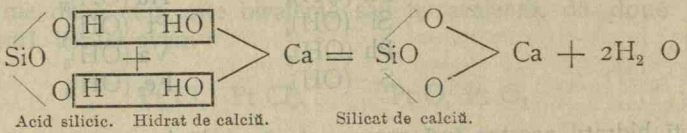
Deshidratarea parțială saŭ totală se póte face și între doĭ hidrațĭ din grupurĭ deosebite.



$$\begin{matrix} Cl\ O\ \boxed{H} \\ K\ \boxed{O\ H} \end{matrix} = Cl\ OK + H_2\ O.$$

Câte o moleculă de hidrat de Cl și de K. Oxid de Cl și K = Hipoclorit de K.

$$SiO\begin{matrix} O\boxed{H\quad HO} \\ + \\ O\boxed{H\quad HO} \end{matrix} > Ca = SiO\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} > Ca + 2H_2\ O$$



Acid silicic. Hidrat de calciŭ. Silicat de calciŭ.

Cu tóte acestea hidrațiĭ acestor treĭ grupe se deosebesc între dînșiĭ prin óre-carĭ caractere particulare.

Ast-fel hidratul din grupul întâiŭ: H_2O e un *corp neutru*, adecă nu are nicĭ o acțiune asupra hârtieĭ albastre saŭ roșiĭ de turnesol și e fără gust.

Hidrațiĭ grupuluĭ al doilea saŭ hidrațiĭ metaloiḑilor înroșesc hârtia albastră de turnesol, aŭ gust acru și se numesc *aciḑĭ*.

Hidrațiĭ grupuluĭ al treilea saŭ hidrațiĭ metalelor, înalbăstresc hârtia roșie de turnesol, aŭ în genere un gust particular (de leșie) și se numesc *baze*.

Oxiḑĭ se numesc produsele ce resultă din deshidratarea complectă a aciḑilor saŭ a bazelor; ceĭ d'întâiŭ se numesc *oxiḑĭ aĭ metaloiḑilor (anhidride acide)* ceĭ-l'alțĭ *oxiḑĭ aĭ metalelor (anhidride bazice)*.

Corpurile carĭ rezultă din deshidratarea a douĕ molecule: una acidă și alta bazică, se numesc *sărurĭ*.

Aciḑĭ. Fie-care corp din grupul II, avênd o valență variabilă póte da nascere la maĭ mulțĭ aciḑĭ. Numirile ce se daŭ acestor corpurĭ pentru a le deosebi nu sunt tocmaĭ generale și am putut vedea că corpurĭ analoge aŭ adese-orĭ numirĭ deosebite, d. e.: acidul azotic $Az\ O_3\ H$ și acidul metafosforic $Ph\ O_3\ H$.

Când un metaloid dá nascere la doĭ aciḑĭ, numele celuĭ maĭ avut în oxigen se termină cu sufixul *ic*, al celuĭ maĭ puțin avut cu *os* d. e.: $Az\ O_3\ H$ acid azot*ic* și $Az\ O_2\ H$ acid azot*os*.

Dacă numĕrul aciḑilor este maĭ mare, ceĭ maĭ avuțĭ în oxigen aŭ numele început cu prefixul *hiper* saŭ *per* și ceĭ maĭ puțin avuțĭ cu *hipo*, precum:

$Cl\ OH$ acid *hipo*cloros,	$Cl\ O_3H$ acid cloric.
$Cl\ O_2H$ » cloros	$Cl\ O_4H$ » *per*cloric.

Sărurile derivate din aciḑiĭ terminațĭ în *ic* primesc terminațiunea *at*, cele derivate din aciḑiĭ terminațĭ în *os* se termină în *it*, d. e.:

$Cl\ OK$ hipoclor*it* de potasiŭ	$Cl\ O_3\ Na$ clor*at* de sodiŭ
$Cl\ O_2Na$ clor*it* de sodiŭ	$Cl\ O_4\ K$ perclor*at* de potasiŭ.

Am vĕḑut că hidrogenul oxidriluluĭ dintr'un acid póte fi înlocuit

printr'un metal monovalent. Acéstă substituire se póte face de atâtea orĭ, câți oxidrilĭ avem în moleculă. Când acidul are un singur oxidril substituirea se face o singură dată și acidul se numesce *monobazic*, când are 2 oxidrilĭ, de douĕ orĭ și acidul e *bibazic*, cu 3 este *tribazic*, etc.

Acidĭ: monobazicĭ	bibazicĭ	tribazicĭ	tetrabazicĭ, etc.
Cl OH	S $(OH)_2$	Bo $(OH)_3$	Si $(OH)_4$
Az O OH	CO $(OH)_2$	Ph O $(OH)_3$	Ph_2 O_3 $(OH)_4$
Ph O_2 OH	SO_2 $(OH)_2$		
Mn O_2 OH	Bo_4 O_5 $(OH)_2$		

Mai sunt și alte corpurĭ, lipsite de oxigen, carĭ aŭ totuși caractere acide, cu tóte că sunt formate numaĭ din elementele familieĭ I și II din grup. I (Fl, Cl, Br, I, S, Se, Te) unite cu hidrogenul. Ast-fel am avut acidul clorhidric H Cl, sulfhidric H_2 S, etc. Hidrogenul lor póte să fie înlocuit prin metale întocmaĭ ca la acidiĭ cu oxigen. Aceștia se numesc *acidĭ hidrogenațĭ* saŭ *hidracidĭ*. După numĕrul atomilor de hidrogen din molecula lor, pot fi *mono* saŭ *bibazicĭ*.

Acidĭ: monobazicĭ,	bibazicĭ
H Fl, H Cl, H Br, H I	H_2 S, H_2 Se, H_2 Te

Numele lor se formézĕ adăogând terminațiunea *hidric* la sfîrșitul numeluĭ metaloiduluĭ, ce intră în molecula lor, precum: acid clor*hidric*, sulf*hidric*, etc.

Bazele. Corpurile din grupul III, avênd valența variabilă pot să se combine cu unul saŭ maĭ mulțĭ oxidrilĭ pentru a da nascere la *baze*. Fie-care atom de hidrogen din oxidrilul bazic póte să fie înlocuit printr'un element din grupul II saŭ printr'un radical acid $(Az O)'$, $(Az O_2)^{I}$, $(SO_2)^{II}$, $(Ph O)^{III}$, etc., pentru a forma ast-fel *sărurĭ*. Când baza are un singur oxidril substituirea se face o singură dată și ea se numesce *bază monoacidă*, când are 2 oxidrilĭ e *biacidă*, cu 3 *triacidă, etc.*

Baze: monoacide	biacide	triacide	tetracide etc.
K OH	Ca $(OH)_2$	Au $(OH)_3$	Pt $(OH)_4$
Na OH	Fe $(OH)_2$		

Bazele acestea se numesc de obiceiŭ *hidrațĭ*, ast-fel se dice: hidrat de *potasiŭ* saŭ *hidrat potasic* KO H, hidrat de calciŭ saŭ *calcic* $Ca(OH)_2$, etc.

De óre-ce la unele dintre metale avem maĭ mulțĭ hidrațĭ, pentru a face deosebire între eĭ numim pe cel maĭ avut în oxigen prin terminațiunea *ic*, iar pe cel maĭ puțin avut prin terminațiunea *os*, ast-fel:

Cu $(OH)_2$ = hidrat cupr*ic*; Fe $(OH)_6$ hidrat fer*ic*.
Cu_2 $(OH)_2$ = hidrat cupr*os* Fe $(OH)_2$ » fer*os*.

Bibliotecă Centrală Pedagogică București

Oxiḍiĭ sunt de maĭ multe feluri. De regulă eĭ se numesc după numĕrul atomilor de oxigen, ce aŭ în moleculă, precum:

Monoxid	Bioxid	Trioxid	Tetraoxid	Pentoxid
C O	C O_2	S O_3	Az_2 O_4	Ph_2 O_5
Zn O	Mn O_2	Cr O_3		
Fe O	Ph O_2	Az_2 O_3		
K_2 O	S O_2			

La unele metale ca: potasiul, cuprul, plumbul, etc., se maĭ găsesc compuşiĭ: K_4 O, Cu_2 O, Ph_2 O, carĭ se numesc *suboxiḍiĭ*, fiind-că sunt maĭ puţin oxigenaţi de cât protoxiḍiĭ.

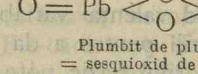
Adese-oriĭ metalele aŭ doĭ oxiḍi cu acelaşĭ numĕr de atomĭ de oxigen în moleculă, precum: Cr O_3 şi Cr_2 O_3. Pentru a-ĭ deosebi, numim pe acela, în care raportul între oxigen şi metal este $^3/_2$ *sesquioxid:* ast-fel avem:

Cr_2 O_3, Mn_2 O_3, Pb_2 O_3 = *sesquioxid* de crom, mangan, plumb.

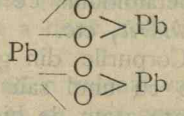
Când raportul între oxigen şi metal este $^4/_3$ oxidul se numesce *oxid salin.*

Mn_3 O_4, Pb_3 O_4 = oxid salin de mangan, de plumb.

Aceste douĕ feluri de oxiḍi (sesquioxiḍi şi oxiḍi salinĭ) par a fi maĭ mult săruri, căcĭ constituţia lor este următórea:

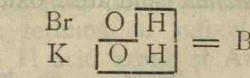


Plumbit de plumb
= sesquioxid de plumb



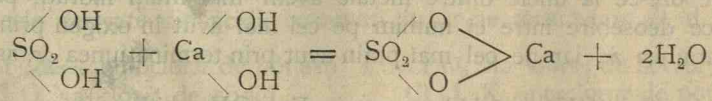
Plumbat de plumb
= oxid salin de plumb

Săruri. Produsul deshidratăreĭ între un hidrat bazic şi unul acid, se numesce o *sare*, d. e.



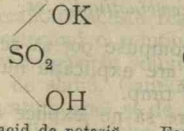
Hipobromitul de potasiŭ póte fi considerat saŭ ca o moleculă de acid hipobromos, în care hidrogenul e înlocuit printr'un metal saŭ ca o moleculă de hidrat de potasiŭ, în care hidrogenul a fost înlocuit prin Br.

Când deshidratarea se face complect între douĕ molecule cu acelaşĭ numĕr de oxidrilĭ, sarea care rezultă se numesce *neutră* d. e.:

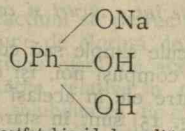


Când numĕrul oxidrililor din molecula acidă e maĭ mare de cât

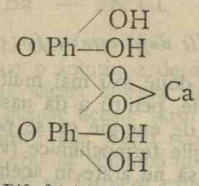
în molecula bazică, sarea ce rezultă se numesce *acidă* ea póte fi *monoacidă*, *biacidă*, *tri*, *etc...* *acidă*, după numĕrul oxidrililor acidĭ rĕmaşĭ în molecula eĭ, d. e.:



Sulfat acid de potasiŭ.

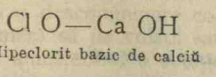


Fostfat biacid de sodiŭ.

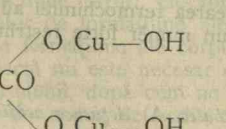


Difosfat tetraacid de calciŭ.

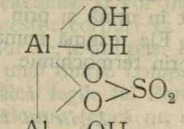
Când din contra molecula bazeĭ are maĭ mulţĭ oxidrilĭ de cât a aciduluĭ, sarea se numesce *bazică*; după numĕrul oxidrilor rĕmaşĭ se numesce *monobazică*, *bibazică*, etc.



Hipeclorit bazic de calciŭ

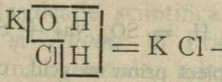


Carbonat bibazic de cupru

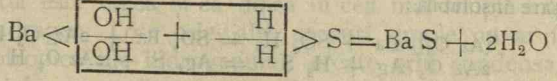


Sulfat tetrabazic de aluminiŭ.

Hidracidiĭ daŭ sărurĭ întocmaĭ ca şi acidiĭ oxigenaţĭ, înlocuind hidrogenul din molecula lor prin metale. Sărurile lor se numesc *clorure*, *bromure*, *sulfure*, etc.



$$K\,Cl + H_2O.$$



$$Ba(OH)_2 + H_2S = Ba\,S + 2H_2O$$

Aceste sărurĭ pot fi *neutre*, *acide* saŭ *bazice* întocmaĭ ca şi sărurile acidilor oxigenaţĭ:

Neutre:	Acide:	Bazice.
K Cl	K SH	Cl Ca OH
$Mg\,Cl_2$	Na Te H	
Ca S		
$(Az\,H_4)_2S$	$(Az\,H_4)SH$	

Dacă un corp produce maĭ multe combinaţiunĭ cu Cl, Br, I, S, etc., spre deosebirea acestora se dă nume fie-căreia, după numĕrul atomilor acestor elemente, ce se găsesc în moleculă, precum:

$Sn\,Cl_2$ = *bi*clorura de staniŭ
$Sn\,Cl_4$ = *tetra*clorura » »
$Ph\,I_3$ = *tri*odurul de fosfor
Fe S = sulfură de fer
$Fe\,S_2$ = *bi*sulfura » »
$Fe_2\,Cl_6$ = *hexa*clorura » »

$Ph\ Cl_5$ = *penta*clorura de fosfor $Fe\ Cl_2$ = *bi*clorura de fer
$As_2\ S_2$ = *bi*sulfura de arsenic —
$Sb_2\ S_3$ = *tri*sulfura de stibiŭ $Au_2\ S_3$ *tri*sulfura de aur.

Legile după care se fac reacțiunile între sărurĭ și combinațiunile lor.

Faptul că două saŭ mai multe molecule simple saŭ compuse pot să reacționeze între ele, pentru a da nascere la compușĭ noĭ, își are explicația numaĭ în schimbările de energie ce se petrec între ele în acelaș timp.

Numaĭ legile termochimice (vedĭ pag. 15) sunt în stare să ne explice aceste reacțiunĭ și să ne arate în acelaș timp pentru ce două corpurĭ simple saŭ compuse pot să se combine maĭ ușor între dînsele de cât cu un al treilea.

Deși cauza primă, care conduce reacțiunile nu a putut fi bine cunoscută de cât de la anul 1860 încóce, în urma lucrărilor luĭ *Berthelot*, *Thomsen*, etc., multe din rezultatele experimentale eraŭ cunoscute încă pe la sfîrșitul secoluluĭ trecut. Ele aŭ fost formulate în legĭ de *Bertholet* (1748—1822). Aceste legĭ după cum aŭ fost făcute acum 80 de anĭ, nu maĭ cuprind tóte faptele pe carĭ sciința le-a adunat în urmă și prin crearea termochimieĭ aŭ perdut din însemnătatea ce o aveaŭ. Ele rezumă numaĭ un numĕr fórte restrîns de fapte explicate destul de bine prin termochimie.

Legile luĭ Bertholet. A) *Acțiunea aciḑilor asupra sărurilor*

a) O sare este discompusă complect printr'un acid, când acesta este maĭ fix de cât acidul sărceĭ, d. e.

$$CO_3\ Ca + SO_4\ H_2 = CO_2 + H_2\ O + SO_4\ Ca.$$
$$Az\ O_3\ Na + SO_4\ H_2 = SO_4\ Na\ H + Az\ O_3\ H.$$

b) O sare este discompusă complect printr'un acid, când acidul sărceĭ este insolubil.

$$Si\ O_3\ Na_2 + SO_4\ H_2 = SO_4\ Na_2 + Si\ O_3\ H_2$$

c) O sare este discompusă complect printr'un acid, când acesta dă cu baza sărceĭ, o sare insolubilă:

$$(Az\ O_3)_2\ Ba + SO_4\ H_2 = SO_4\ Ba + 2Az\ O_3\ H$$
$$2Az\ O_3\ Ag + H_2\ S = Ag_2\ S + 2Az\ O_3\ H$$

B) *Acțiunea bazelor asupra sărurilor.*

a) O sare este discompusă complect printr'o bază, când baza eĭ este volatilă:

$$SO_4\ H\ (Az\ H_4) + Ca\ O = SO_4\ Ca + Az\ H_4\ OH$$

b) O sare este discompusă complect printr'o bază solubilă, când baza eĭ este insolubilă:

$$Az\ O_3\ Ag + K\ O\ H = Ag\ OH + Az\ O_3\ K$$

c) O sare este discompusă complect printr'o bază când acésta póte da cu acidul sărceĭ un corp insolubil:

$$SO_4\ K_2 + Ba\ (OH)_2 = SO_4\ Ba + 2K\ O\ H$$

C) *Acțiunea sărurilor asupra sărurilor*

a) Două sărurĭ se pot discompune reciproc când din schimbul între aciḑiĭ și

bazele lor rezultă o sare maĭ volatilă saŭ maĭ insolubilă de cât cele puse în prezență.

$$K\,Cl + SO_4\,(Az\,H_4)\,H = SO_4\,KH + Az\,H_4\,Cl$$
$$Ba\,Cl_2 + SO_4\,K_2 = SO_4\,Ba + 2K\,Cl.$$

In realitate aceste reacțiunĭ se petrec în modul următor:

Amestecând o soluțiune de clorură de sodiŭ cu o soluțiune de azotat de potasiŭ vom găsi în soluțiune afară de aceste două sărurĭ clorura de potasiŭ și azotat de sodiŭ. Cantitățile relative în care se găsesc aceste sărurĭ depind de temperatura apeĭ și de solubilitatea fie-căreia dintre ele. Când scótem pe una din ele din soluțiune, raporturile între cele-l'alte treĭ se schimbă imediat. Acest fapt se va întêmpla dacă unul dintre corpurile carĭ se formézā este volatil saŭ insolubil; ast-fel dacă în loc de azotat de potasiŭ am lua azotat de argint, am avea clorură de argint insolubilă, care ese din soluțiune precipitându-se. In acest caz reacțiunea se urmézā până când s'a eliminat tot clorul și argintul dacă aŭ fost puse în proporțiĭ corespundĕtóre.

Reacțiunile formulate în legile luĭ *Bertholet* se fac după legile termochimice. De câte orĭ punem în prezență două sărurĭ, ele vor reacționa și vor produce corpurĭ noĭ, daca suma căldurilor de formațiune ale acestor corpurĭ va fi maĭ mare de cât suma căldurilor de formațiune ale corpurilor ce le-am pus. Pentru a avea o descompunere complectă nu este necesar ca unul dintre compușiĭ ce se formézā să fie volatil saŭ insolubil, după cum ne indică legile luĭ Bertholet. Ast-fel amestecând o soluțiune de acetat de sodiŭ cu clorura ferică nu se observă nicĭ un precipitat nicĭ vre-un corp volatil care ese din soluțiune; cu tóte acestea reacțiunea s'a petrecut în mod complect, după cum se póte constata din examinarea soluțiuneĭ pe cale optică.

Clasificația elementelor. Încă de la începutul seculuĭ nostru s'a căutat a se introduce deodată cu noțiunile nouĕ óre-carĭ încercărĭ de clasificare, carĭ eraŭ însă cu totul empirice. Nicĭ până acum nu avem o adevĕrată clasificație sciințifică în chimie.

Prout în Anglia și *Dumas* în Franța aŭ căutat ceĭ d'întâiŭ a introduce o vedere maĭ generală, adunând fapte prin carĭ să probeze că materia este unică și că dînsa în cea maĭ simplă expresiune s'ar găsi în hidrogen. Tóte cele-l'alte corpurĭ simple nu ar fi de cât nisce stărĭ alotropice ale hidrogenuluĭ, create prin condensarea materieĭ în molecule. In realitate numeróse greutățĭ atomice confirmă acéstă vedere cu atât maĭ mult, cu cât luând ca bază raporturile ponderale creăm seriĭ carĭ unesc într'însele tocmaĭ pe elementele ce se asémĕnă maĭ mult prin proprietățile lor. Aceste vederĭ aŭ fost combătute cu deosebire de *Stas*, care a dovedit că multe greutățĭ atomice nu sunt multipliĭ întregĭ aĭ hidrogenuluĭ. Totușĭ fórte numeróse cazurĭ ne duc la rezultate fórte apropiate.

Iată câte-va exemple :

19 . . . . Fl
$19 + 16{,}5 = 35{,}5$ Cl
$19 + (2 \times 16{,}5 = 33) + 28 = 80.$ . . . . . . Br
$19 + (2 \times 16{,}5 = 33) + 2 \times 28 + 19 = 127.$ I

Un raport identic și cu mult maĭ simplu 'l găsim la corpurile din familia I, grup III.

7 Li
7 + 16 = 23 . . . . Na
7 + 2 × 16 = 39 . . K
7 + 5 × 16 = 37 . . Rb
7 + 8 × 16 = 135 . . Cs

Tot ast-fel de exemple găsim la seriile bivalente din grupul II și III

16 . . . . . O	24 . . . . . Mg
16 + 16 = 32 . . . . S	24 + 16 = 40 . . . . Ca
16 + 4 × 16 = 80. S	24 + 4 × 16 = 88 . Sr
16 + 7 × 16 = 128. Te	24 + 7 × 16 = 136 . Ba

Putem, în fine, să mai dăm următorul exemplu:

14 . . . . . Az
14 + 17 = 31 . . . . . Ph
14 + 17 + 44 = 75 . . . . As
14 + 17 + 2 × 44 = 119 . Sb
14 + 17 + 4 × 44 = 207 . Bi

La 1862 *Chancourtois* în Franța și *Newlands* în America (la 1865), iar în urmă la 1870 *Mendelejeff* în Rusia și *Lothar Meyer* în Germania, aŭ fost ceĭ d'întâiŭ carĭ aŭ pus bazele uneĭ clasificațiĭ sciințifice, care pune în evidență faptul *că proprietățile elementelor sunt funcțiuni periodice ale greutățeĭ lor atomice.*

Dacă înșirăm corpurile simple în raport cu greutatea lor atomică, începênd cu Litiul (7), cel maĭ ușor după hidrogen, și sfîrșind cu *Uraniul* (240), vedem că la óre-care intervale cădem peste corpurĭ carĭ aŭ fórte mare asemĕnare între dînsele:

1)	Li	Be	Bo	C	Az	O	Fl									
	7	9	11	12	14	16	19									
2)	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl									
	23	24	27	28	31	32	35,4									
3)	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	39	40	44	48	51	52	55	56	58	58	63	65	70	72	75	79	79,7
4)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
	85	87	89	90	94	96		104	104	106	108	112	113	117	120	126	126,5
5)	Cs	Ba	La	Ce	Di	—	Sa	—	—	—	—	—	—	Er	—	—	—
	123	136	138	140	142		150							166			
6)	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
			173		182	184		195	193	194	197	200	204	206	210		
7)	—	—	—	Th	—	Ur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				232		240											

S'aŭ format ast-fel 7 șiruri numite *perióde*, între cari două sunt cu câte șépte termeni, numite *perióde mici* și cele-l'alte cu câte 17 termeni, numite *perióde mari*. Șirurile 5 și 6 sunt necomplecte și pot să formeze o singură perióda.

In perióde le micĭ observăm că termeniĭ suprapușĭ sunt corpurĭ, cari aŭ mare asemĕnare unul cu altul, precum Na și Li; Be și Mg; Fl și Cl, etc.

Acelașĭ lucru se observă și în cele treĭ perióde mari, cu deosebire la capetele lor, ast-fel avem: K, Rb, Cs; Ca, Sr, Ba precum și As, Sb, Bi; Se, Te, Br, I etc.

In fie-care dintre aceste perióde se observă o variațiune regulată a proprietăților fizice ca densitatea, tenacitatea, etc. Ast-fel avem:

	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl
Densitatea:	0,67	1,7	2,5	2,5	2	1,9	1,3

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,86	1,6	3,8	—	5,5	6,8	7,2	7,9	8,5	8,8	8,8	7,1	5,9	5,5	5,6	4,6	2,9

Din acestea se vede că densitatea cresce de la amêndouĕ extremitățile perióde lor spre mijlocul lor.

In ce privesce valența lor și compușiĭ cu hidrogenul, clorul, radicaliĭ hidrocarbonați monovalenți, oxigenul și cu oxidriliĭ observăm faptele urmĕtóre:

Cu hidrogenul, clorul și cu radicaliĭ monovalenți, valența lor cresce de la capetele perióde ĭ spre mijloc; ast-fel avem:

$$Li^{I}, Be^{II}, Bo^{III}, C^{IV}H_4, Az^{III}H_3, O^{II}H_2, Fl^{I}H$$
$$Na^{I}, Mg^{II}, Al^{III}, Si^{IV}H_4, Ph^{III}H_3, S^{II}H_2, Cl^{I}H$$

Acésta se póte vedea maĭ bine la compușiĭ hidrocarbonați:

$$Na^{I}(CH_3), Mg^{II}(CH_3)_2, Al^{III}(CH_3)_3, Si^{IV}(CH_3)_4, Ph^{III}(CH_3)_3,$$
$$S^{II}(CH_3)_2, Cl^{I}(CH_3)$$

Tot asemenea și cu clorul:

$$Li\,Cl, Be\,Cl_2, Bo\,Cl_3, C\,Cl_4, Az\,Cl_3, O\,Cl_2, Fl_2$$
$$Na\,Cl, Mg\,Cl_2, Al\,Cl_3, Si\,Cl_4, Ph\,Cl_3, S\,Cl_2, Cl_2$$

In ce privesce valența lor în compușiĭ cu oxigenul și cu oxidriliĭ, acésta merge crescênd de la extremitatea stângă la cea dréptă în perióde le micĭ precum:

$$Na_2^{I}O\ \ Mg^{II}O_2\ \ Al_2^{III}O_3\ \ Si^{IV}O_2\ \ Ph_2^{V}O_5\ \ S^{VI}O_3\ \ Cl^{VII}{}_2O_7$$
$$Na^{I}OH, Mg^{II}(OH)_2, Al^{III}(OH)_3, Si^{IV}(OH_4), Ph^{V}(OH)_5, S^{VI}(OH)_6, Cl^{VII}(OH)_7$$

In periódele marĭ se observă aceeaşĭ crescere de la un capĕt la altul cu deosebire numaĭ că la partea de mijloc valenţele ajung la un maximum, de unde se cobóră la un minimum şi cresc apoĭ către sfîrşitul perióderĭ, formând *o dublă periodicitate*.

$K_2{}^{I}O$, $Ca^{II}O$, $Sc_2{}^{III}O_3$, $Ti^{IV}O_2$, $V_2{}^{V}O_5$, $Cr^{VI}O_3$, $Mn_2{}^{VII}O_7$

$Fe^{VI}O_3$, $Co^{IV}O_2$, $Ni^{II}O$

$Cu_2{}^{I}O$, $Zn^{II}O$, $Ga_2{}^{III}O_3$, — ^{IV}, $As_2{}^{V}O_5$, $Se^{VI}O_3$, $Br_2{}^{VII}O_7$.

Tabelul alăturat ne arată raporturile de situaţiune şi mersul valenţelor tuturor elementelor cunoscute până acum, grupate în acest mod de *Mendelejeff* şi *Lothar Meyer*. Locurile libere arată corpurile carĭ sunt posibile a se descoperi, ale căror proprietăţĭ generale pot fi prevĕdute maĭ dinainte. Astfel s'a întêmplat cu descoperirea *Galiuluĭ* la 1875, făcută de *Lecoq de Boisbaudran*, a căruĭ greutate atomică = 69,8, pe când Mendelejeff la 1869 'l prevĕduse în tabela sa sub numele de *ekaaluminiŭ* dându-ĭ greutatea atomică = 69.

De asemenea la 1886 *Winkler* descoperi *Germaniul* (72,3), pe care 'l prevĕduse Mendelejeff la 1871 sub numele de *ekasiliciŭ* cu greutatea atomică 73.

Esaminând aceste perióde putem vedea că în grupurile I, II şi III domină maĭ mult caracterul electropozitiv şi corpurile daŭ hidraţĭ bazicĭ, pe când în grupurile IV, V, VI şi VII avem corpurĭ electronegative cu tendinţa de a da acidĭ.

Combinații cu H / Oxiḍi (1)		I Grupă	II Grupă	III Grupă	IV Grupă	V Grupă	VI Grupă	VII Grupă	VIII Grupă		
		—	—	—	MH_4	MH_3	MH_2	MH			
		M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_3	MO_2	(M_2H) MO
Periode	Serii										
I	I	H_1 Li_7	Be_9	Bo_{11}	C_{12}	N_{14}	O_{16}	Fl_{19}			
2	2	Na_{23}	Mg_{24}	$Al_{.7}$	Si_{28}	P_{31}	S_{32}	$Cl_{35,4}$			
3	3	K_{39}	Ca_{40}	Sc_{44}	Ti_{48}	V_{51}	Cr_{52}	Mn_{55}	Fe_{56}	Co_{58}	Ni_{58}
	4	Cu_{63}	Zn_{65}	Ga_{70}	Ge_{72}	As_{75}	Se_{79}	$Br_{79,7}$			
4	5	Rb_{85}	Sr_{87}	Y_{89}	Zr_{90}	Nb_{94}	Mo_{96}	—100	Ru_{104}	Rh_{104}	Pd_{106}
	6	Ag_{108}	Cd_{112}	In_{113}	Sn_{117}	Sb_{120}	T_{126}	$I_{126,5}$			
5	7	Cs_{133}	Ba_{137}	La_{138}	Ce_{140}	(Di_{142})?	—	(Sa_{150})?	—	—	—
	8	—	—	—	(Er_{166})?	—	—	—			
	9	—	—	$Yb_{1\cdot3}$	—	$Ta_{1\cdot2}$	W_{184}	—			
		Au_{197}	Hu_{00}	Tl_{204}	Pb_{206}	Bi_{210}	—	—	$Os_{(195)}$	Jr_{193}	Pt_{194}
		—	—	—	Th_{232}	—	Ur_{240}	—			

(1) Compușii ceĭ maĭ avuți în oxigen, carĭ daŭ săruri.

CHIMIA ORGANICA

Noțiuni preliminare.

Corpurile organisate, fie plante saŭ animale, în timpul vieței lor produc în mod normal numeróse combinațiuni, carĭ nu se produc în alt mod în natură și se numesc *corpurĭ organice*.

Aceste corpurĭ (vedĭ pag. 6) sunt compuse din carbon, pe lângă care se maĭ află hidrogen, oxigen, azot, sulf, fosfor, clor, fer, sodiŭ, potasiŭ, calciŭ, etc.

In total în corpurile organice și chiar în corpurile organizate, carĭ le-aŭ format, nu s'aŭ găsit până acum afară de carbon de cât cel mult 15 elemente din cele 66 bine cunoscute.

Partea chimieĭ care se ocupă cu studiul corpurilor organice se numesce *chimia organică*.

Prin mijlócele de sinteză fórte numeróse, de care dispune chimia organică, s'aŭ putut face din elemente nu numaĭ corpurile organice naturale, dar și numeróse altele carĭ nu sunt produse de plante și animale. Acestea pot să conțină în molecula lor pe lângă carbon nu numaĭ corpurile simple citate maĭ sus, dar pe orĭ-care din cele 66 elemente cunoscute până acum.

Iată de ce chimia organică pórtă de obiceiŭ numele de chimia carbonuluĭ, de óre-ce prin studiul corpurilor organice atât naturale cât și sintetice, nu facem alt-ceva de cât a ne da sémă despre modurile variate în care carbonul se combină cu unul, douĕ saŭ maĭ multe elemente de-odată, din cele treĭ grupe, care formează chimia neorganică.

Pentru a înțelege bine modul cum aceste combinațiuni variate pot să se formeze, trebue să studiăm cu deamĕnuntul carbonul care e punctul de plecare și fără care nu póte să existe nicĭ un corp organic.

Carbonul ca element a fost studiat în grupul II familia IV (vedĭ pag. 126—131) iar în ce privesce modul de a se combina am vĕdut (pag. 134) că este în tot-d'a-una tetravalent.

Dintre compușiĭ principalĭ aĭ sĕĭ se studiază de obiceiŭ în chimia

neorganică acidul carbonic, oxidul, bioxidul și sulfura de carbon (vedi pag. 136—142) al căror loc va fi mai bine determinat în urma studiului acizilor organici.

Elementele, cari intră mai des în compositia corpurilor organice, sunt: C, H, O și Az.

Carbonul póte să se combine cu fie-care în parte saŭ cu mai multe dintre ele de odată; ast-fel avem.

Combinațiuni binare formate din carbon unit cu un alt element óre-care precum:

CH_4	CO_2	$C_2\ Az_2$
Tetrahidrura de carbon (Metan)	Bioxid de carbon	Azotura de carbon (Etan dinitril = Cianogen).

Dintre acestea mai numeróse și mai însemnate sunt cele făcute din carbon și hidrogen numite *hidrocarbure*.

Combinațiuni ternare, formate din carbon unit cu mai multe elemente óre-care, precum:

$C_2\ O_4\ H_2$	$CAz\ H$
Etandioic = Acid oxalic	Metan nitril = Acid cianhidric

Combinațiuni cuaternare, făcute din carbon unit cu trei elemente, precum:

$CAz\ OH$	$Az\ H_3\ (CH_3)\ OH$
Carbimida = Acid cianic	Hidratul de amoniŭ monometilic = Hidrat de metilamoniŭ.

De regulă pentru a se putea studia numerósele corpuri din chimia organică nu se ține sémă numai de numĕrul și natura elementelor, cari le formézĕ, dar cu deosebire și de proprietățile lor fizice și chimice, cari sunt în raport direct cu modul de grupare al atomelor în moleculă. Tóte corpurile organice sunt împărțite în mai multe familii după *funcțiunea* lor, adică după modul cum funcționézĕ în diferitele lor reacțiuni.

Aceste familii sunt destul de numeróse și se înmulțesc încă necontenit prin cercetările nouĕ, care prin sinteze reușesc a lega aceleași elemente în mod cu totul diferit, de unde rezultă și corpuri cu alte funcțiuni.

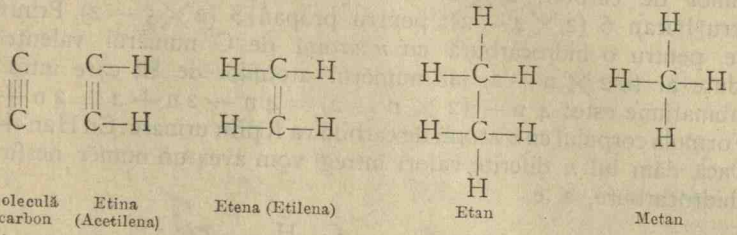
Principalele funcțiuni cunoscute în chimia organică sunt următórele:

1. Hidrocarbure
2. Alcooli și fenoli
3. Aldehide
4. Cetone
5. Chinone
6. Acizi
7. Amine
8. Amide

Hidrocarbure.

Prin *hidrocarbure* înțelegem corpurile, carĭ sunt constituite numaĭ din carbon și hidrogen. Aceste corpurĭ sunt fórte numeróse și servesc ca schelet tuturor celor-l'alte corpurĭ organice, carĭ sunt formate prin substituirea óre-căror radicalĭ simplĭ saŭ compușĭ în locul hidrogenuluĭ din molecula lor. Există dar o legătură strînsă între hidrocarbure și cele-l'alte funcțiunĭ, ast-fel în cât acestea nu pot fi studiate și înțelese fără cunóscerea de aprópe a hidrocarburelor.

Numĕrul mare al hidrocarburelor este posibil numaĭ din cauză că carbonul e tetravalent și că póte să se combine cu el însușĭ de maĭ multe orĭ pentru a da nascere la molecule din ce în ce maĭ avute în carbon. In tóte combinațiunile organice s'a dovedit că cele patru valențe ale carbonuluĭ sunt cu totul identice. Modul în care atomiĭ de carbon se légă între dînșiĭ pentru a da molecule este următorul:

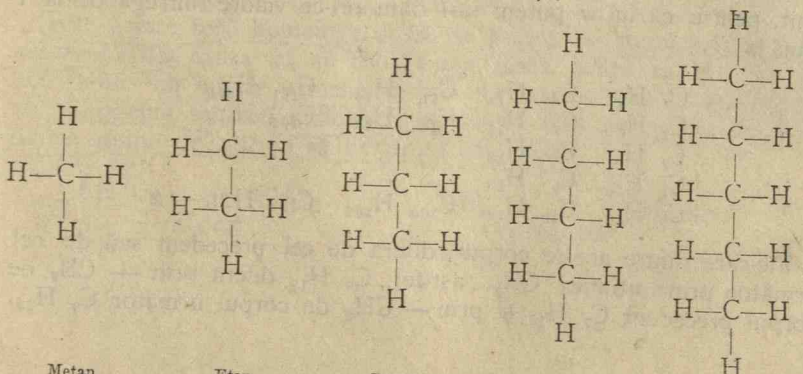


O moleculă de carbon — Etina (Acetilena) — Etena (Etilena) — Etan — Metan

Ast-fel carbonul în *metan* se combină cu 4 atomĭ de hidrogen din cauză că tóte cele patru valențe ale sale sunt libere. In *etan* fiecare atom de carbon are câte treĭ valențe libere; din cauza acésta ambele se combină cu 6 atomĭ de H.

In etenă și etină, atomiĭ de C fiind legațĭ prin douĕ și treĭ valențe, nu maĭ rĕmân libere de cât 4 saŭ 2 din valențele lor, ceea ce face că molecula eteneĭ are numaĭ 4 atomĭ de H și a etineĭ numaĭ doĭ.

Pentru ca doĭ atomĭ de carbon să fie legațĭ între eĭ se perd cel puțin douĕ valențe; pentru a putea forma molecule cu treĭ atomĭ de C, se vor perde cel puțin 4 valențe; cu patru atomĭ de C se vor perde 6 valențe, cu 5 atomĭ de C, 8 valențe, etc.



Metan — Etan — Propan — Butan — Pentan.

$C H_4$ $C_2 H_6$ $C_3 H_8$. $C_4 H_{10}$. $C_5 H_{12}$

Observând aceste formule putem vedé că, pe când în metan carbonul are tóte patru valențele satisfăcute cu H, în etan ceĭ 2 atomĭ de C perd câte o valență pentru a se lega între dînșiĭ și nu le rĕmân libere de cât 6 valențe pentru a se combina cu 6 atomĭ de H. In propan atomiĭ de C terminalĭ perd câte o singură valență pe când atomul mijlociŭ perde două valențe pentru ca toți treĭ să pótă fi legați împreună, ast-fel în cât grupărei întregĭ 'ĭ maĭ rĕmân libere opt valențe, carĭ sunt satisfăcute cu H. In butan și pentan găsim 2 și 3 atomĭ de C mijlociĭ, carĭ aŭ perdut câte două valențe, ceea-ce face ca aceste grupărĭ aŭ perdut 6 și 8 valențe pentru a se forma, rĕmânêndu-le libere numaĭ 10 și 12 valențe spre a se combina cu H.

Dacă un atom de C cere 4 atomĭ H pentru a-și satisface valențele sale, ar trebui ca n atomĭ de C să céră $4n$ atome de H. Perderile de maĭ sus în H sunt pentru etan 2 (adecă în raport cu numĕrul atomilor de carbon: $2 \times 2 - 2$); pentru propan 4 ($2 \times 3 - 2$); pentru butan 6 ($2 \times 4 - 2$); pentru propan 8 ($2 \times 5 - 2$). Prin urmare pentru o hidrocarbură cu n atomĭ de C numĕrul valențelor perdute ar fi $2 \times n - 2$, iar numĕrul atomilor de H, care intră în combinațiune este: $4n - (2 \times n - 2) = 4n - 2n + 2 = 2n + 2$.

Formula corpuluĭ cu n atomĭ de carbon va fi prin urmare: $C_n H_{2n+2}$.

Dacă dăm luĭ n diferite valorĭ întregĭ vom avea un numĕr nesfîrșit de hidrocarbure, s. e.

$n = 1$	$C\ H_4$
$n = 5$	$C_5\ H_{12}$
$n = 35$	$C_{35}\ H_{72}$
etc.	etc.

Prin urmare $C_n H_{2n+2}$ represintă în mod general o serie întrégă de hidrocarbure de felul acesta.

Hidrocarburele cuprinse în formula generală $C_n H_{2n+2}$ aŭ maĭ multe caractere comune; ast-fel orĭ-care dintre ele conține cantitatea cea maĭ mare posibilă de H și nu maĭ póte să priméscă altĭ atomĭ de hidrogen în plus fără ca să se desfacă legăturile dintre atomiĭ de C. Din acéstă cauză ele se numesc *hidrocarbure saturate*.

Se maĭ observă de asemenea că numĕrul lor póte să créscă la infinit, pentru că luĭ n putem să-ĭ dăm orĭ-ce valóre întrégă de la 1 până la ∞:

$C\ H_4$	$C_6\ H_{14}$	$C_{11}\ H_{24}$	$C_{101}\ H_{204}$
$C_2\ H_6$	$C_7\ H_{16}$	$C_{12}\ H_{26}$	$C_{102}\ H_{206}$
$C_3\ H_8$	$C_8\ H_{18}$	⋮	⋮	⋮	⋮
$C_4\ H_{10}$	$C_9\ H_{20}$	⋮	⋮	⋮	⋮
$C_5\ H_{12}$	$C_{10}\ H_{22}$	$C_{100}\ H_{202}$	$Cn\ H_{2n+2}$

Fie-care dintre aceste corpurĭ diferă de cel precedent saŭ de cel următor prin ratiunea CH_2, ast-fel: $C_8\ H_{18}$ diferă prin $+ CH_2$ de corpul precedent $C_7\ H_{16}$ și prin $- CH_2$ de corpul următor $C_9\ H_{20}$.

El se numesce *homologul superior* al celuĭ d'întâiŭ și *homologul inferior* al celuĭ de al doilea.

Totalitatea corpurilor homologe reprezentate prin formula generală $C_n H_{2n+2}$ formézĕ o *serie homologă*.

Atomiĭ de carbon, după cum am vĕdut maĭ sus, pot fi legațĭ și prin douĕ saŭ chiar treĭ legăturĭ, ast-fel încât putem să prevedem posibilitatea de a forma alte seriĭ de *homologĭ* maĭ puțin avuțĭ în hidrogen, d. e.

$$CH_4 - H_2 = CH_2$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - H_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - H_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - H_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$C_5 H_{12} - H_2 = C_5 H_{10}$$

$$C_n H_{2n+2} - H_2 = C_n H_{2n}$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} - H_2 = \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - H_2 = \begin{matrix} CH \\ \| \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - H_2 = \begin{matrix} CH \\ \| \\ C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$C_5 H_{10} - H_2 = C_5 H_8$$

$$C_n H_{2n} - H_2 = C_n H_{2n-2}$$

Putem, prin urmare, să formăm în acest mod o succesiune de seriĭ cu termenĭ homologĭ:

$C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-4}$, $C_n H_{2n-6}$, etc.

Tóte aceste seriĭ homologe afară de prima, pórtă numele de *seriĭ nesaturate* din cauza că aŭ tot-d'a-una douĕ, patru saŭ *n* valențe (tot-d'a-una un numĕr pereche) disponibile, care pot să fie satisfăcute cu hidrogenul saŭ alțĭ radicalĭ monovalențĭ fără ca ultima legătură dintre atomiĭ de carbon să fie desfăcută, s. e:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2\ Cl \\ | \\ CH_2\ Cl \end{matrix}$$

Etan bicloruat 1, 2.

In fie-care din aceste serii diferinta între homologi este tot ratiunea CH_2, d. e:

$C_4 H_{10}$, $C_4 H_8$, $C_4 H_6$, $C_4 H_4$, $C_4 H_2$
$C_5 H_{12}$, $C_5 H_{10}$, $C_5 H_8$, $C_5 H_6$, $C_5 H_4$
$C_6 H_{14}$, $C_6 H_{12}$, $C_6 H_{10}$, $C_6 H_8$, $C_6 H_6$

Ast-fel: $C_5 H_6$ diferă de $C_4 H_4$ cu $+ CH_2$ și de $C_6 H_8$ cu $- CH_2$.

Se póte vedea în acelaș timp că termenii corespundętori ai seriilor homologe $C_4 H_{10}$, $C_4 H_8$, $C_4 H_6$, etc., diferă între ei prin ratinnea $\pm H_2$.

Totalitatea seriilor homologe formézá o serie *izologă*.

Termenii acestei serii vor fi:

$$C_n H_{2n+2},\ C_n H_{2n},\ C_n H_{2n-2},\ C_n H_{2n-4},\ \text{etc.}$$

Fie-care din aceștia represintă câte o serie homologă.

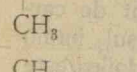
Nomenclatura hidrocarburelor. Nomenclatura cea mai simplă a fost propusă de *Hofmann* și are de bază numĕrul atomilor de carbon, terminat prin o sufixă specială pentru fie-care serie homologă; astfel pentru homologii din seria saturată $C_n H_{2n+2}$ avem sufixa *an*, pentru cei din seria $C_n H_{2n}$ sufixa *en*, pentru cei din seria $C_n H_{2n-2}$ *in*, pentru cei din seria $C_n H_{2n-4}$ *on* și pentru $C_n H_{2n-6}$ *un*. s. e.:

$C H_4$	Protan saŭ Metan	—			
C_2H_6	Deutan saŭ Etan;	C_2H_4	Deuten saŭ Etenă;	C_2H_2	Etin saŭ Acetilenă
C_3H_8	Tritan saŭ Propan	C_3H_6	Triten saŭ Propenă	C_3H_4	Tritin saŭ Metilacetilenă
C_4H_{10}	Tetran saŭ Butan	C_4H_8	Tetren saŭ Butenă	C_4K_6	Tetrin
C_5H_{12}	Pentan	C_5H_{10}	Penten	C_5H_8	Pentin
C_6H_{14}	Hexan	C_6H_{12}	Hexen	C_6H_{10}	Hexin
C_7H_{16}	Heptan	C_7H_{14}	Hepten	C_7H_{12}	Heptin
C_8H_{18}	Octan	C_8H_{16}	Octen	C_8H_{14}	Octin
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$C_{12}H_{26}$	Dodecan	$C_{12}H_{24}$	Dodecen	$C_{12}H_{22}$	Dodecin
etc.	etc.	etc.	etc.		

Hidrocarbure isomere Până acum am vĕdut că atomii de C se află legați ast-fel în moleculele hidrocarburelor în cât formézá numai șiruri (catene) drepte. Dacă numĕrul atomilor e mai mare, aceștia pot fi aședați și în alte moduri în moleculă, dând nascere la corpuri, cari de și aŭ același numĕr de atomi de carbon și hidrogen, aŭ proprietăți fizice și chimice deosebite. Ast-fel de corpuri se numesc *isomere*.

Pentru seria saturată $C_n H_{2n+2}$ avem următorii isomeri (Cayley 1875):

	Isomerii cunoscuți	Isomerii posibili
CH_4	I	I
CH_3	I	I
CH_3		

	Isomerii cunoscuți	Isomerii posibili
	1	1
	2	2
	3	3
	5	5
C_7H_{16}	5	9
C_8H_{18}	2	18
C_9H_{20}	5	35
$C_{10}H_{22}$	6	75
$C_{11}H_{24}$	1	159
$C_{12}H_{26}$	1	357
$C_{13}H_{28}$	1	799
etc.		

Prin urmare afară de ceĭ d'întâiŭ treĭ termenĭ aĭ serieĭ, la toțĭ ceĭ-l'alțĭ avem doĭ saŭ maĭ multĭ isomerĭ.

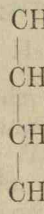
ACADEMIA DE ARHITECTURĂ BIBLIOTECA

Numĕrul isomerilor cresce fórte mult la moleculele cu mulți atomĭ de carbon.

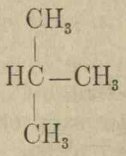
Rezultă dar că numirile date hidrocarburelor ca: butan, pentan, hexan, etc., nu sunt ale unuĭ singur corp, ci sunt comune la maĭ multe, căcĭ avem doĭ butanĭ, 3 pentanĭ, 5 hexanĭ, etc.

Acești isomerĭ se deosebesc în numire, după cum atomiĭ de carbon sunt înșirați în linie dréptă saŭ în liniĭ frînte. In casul întâiŭ hidrocarbura se numesce *lineară* saŭ *normală*, în cazul al doilea este *nenormală* saŭ *arborescentă*.

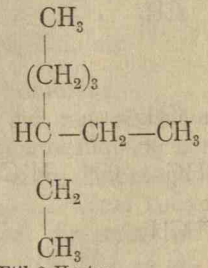
In acest ultim cas se procede la numirea hidrocarbureĭ în modul următor. Se numerotéză carbonii cateneĭ liniare, pentru a putea indica carbonul la care se face substituția, înlocuind H prin grupurile, metil, etil, etc. Ast-fel avem:



(Butan linear)

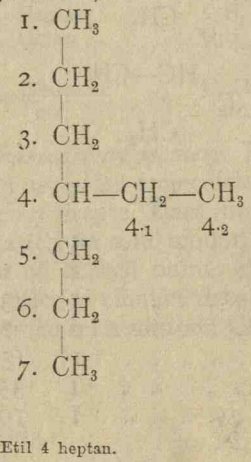


Metil 2 propan= Butan arborescent.

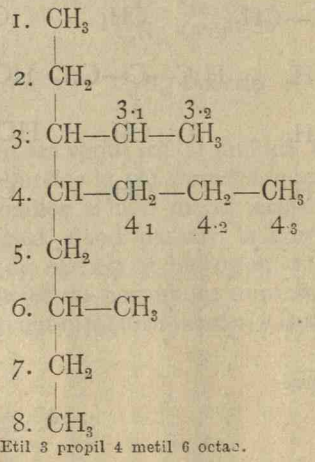


Etil 3 Heptan

Când grupul substituit are și el maĭ mulți carbonĭ, care și eĭ la rîndul lor pot să priméscă substituirĭ, îĭ vom numerota și pe aceștia indicându-ĭ prin numĕrul carbonuluĭ din catena liniară de care sunt legați, urmați de un exponent. S. E.

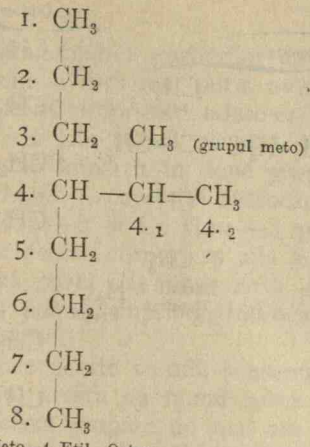


Etil 4 heptan.

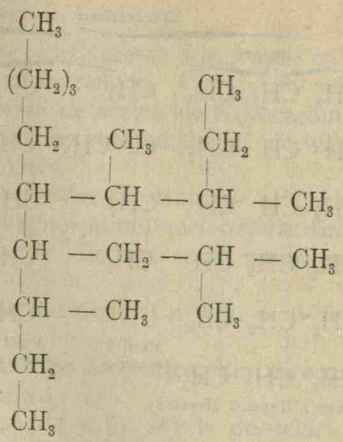


Etil 3 propil 4 metil 6 octan.

Grupurile substituite la acéstă catenă anexă, se numesc *meto*, *eto*, etc.

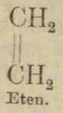


4.1 Meto—4 Etil—Octan.

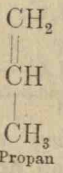


Eto 6_2 Meto 6_1 Propil 6, Meto 6. 2. Propil 7, Meto 8, Dectan.

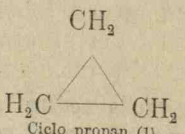
Numĕrul isomerilor e cu mult mai mare în cele-l'alte serii homologe; ast-fel putem cita cazurile următóre:



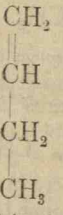
Eten.



Propan

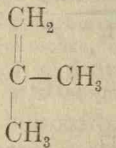


Ciclo propan (1).

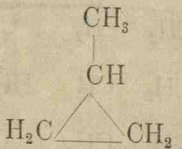


Buten 1.

Buten 2.



Metil propen.

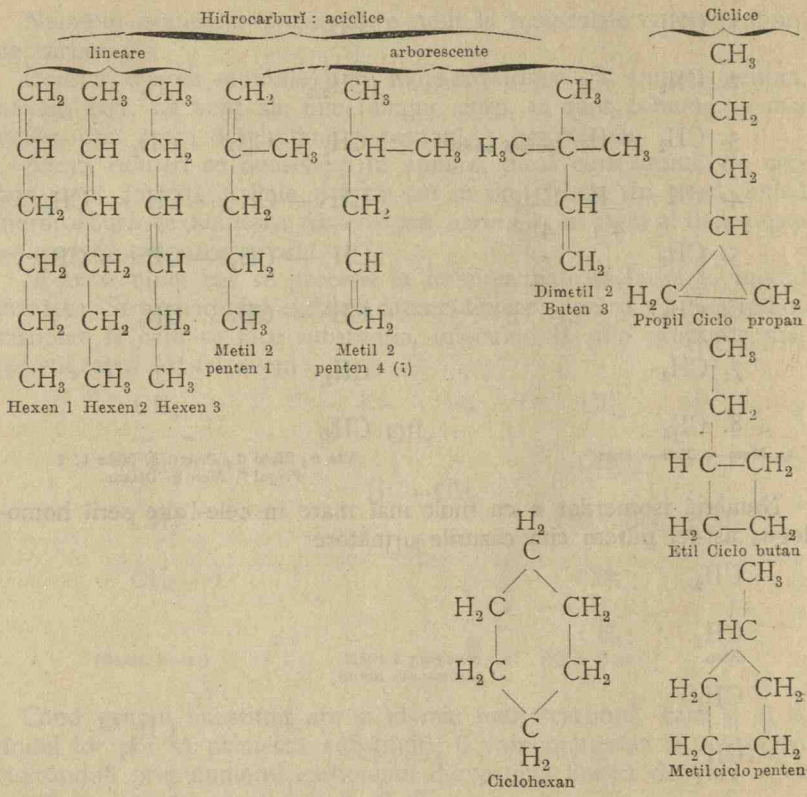


Metil ciclo propan.

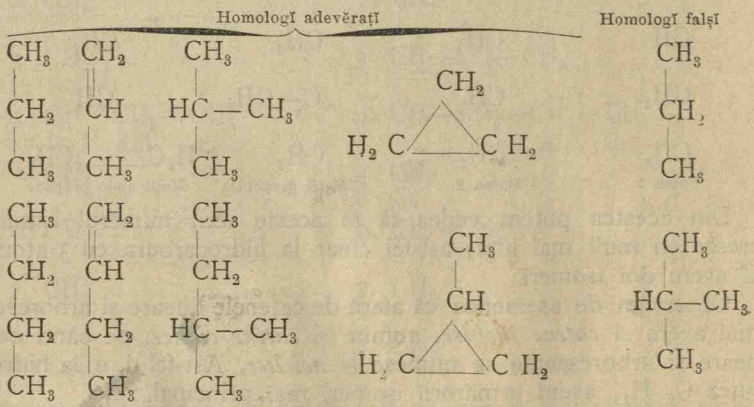
Din acestea putem vedea că în aceste serii numĕrul isomerilor cresce cu mult mai iute; ast-fel chiar la hidrocarbura cu 3 atomi de C avem doi isomeri.

Observăm de asemenea că afară de catenele lineare și arborescente mai avem și *catene închise*, numite și *catene ciclice*, pe când cele lineare și arborescente se numesc și *aciclice*. Ast-fel d. e. la hidrocarbura C_6 H_{12} avem următorii isomeri mai principali:

(1) Tóte hidrocarburele cu catena închisă, ce jócă rolul de Hidrocarbure saturate vor purta prefixul *Ciclo*, pentru a reaminti că catena e închisă, și sufixul *an* pentru a arăta că jócă rolul unor hidrocarburi saturate.



Din cauza acésta homologii sunt de două feluri: *homologi adevărați*, cari aŭ aceeași constituție și *homologi falși*, cari nu aŭ aceeași constituție, cu tóte că diferă unul de altul prin rațiunea $+ CH_2$, d. e.



(1) Se indică ast-fel la al cătelea carbon are loc dubla legătură.

Numĕrul hidrocarburilor cu catene ciclice cresce fórte mult cu cât trecem la serii mai puțin avute în hidrogen.

Ele aŭ proprietăți adese-orĭ deosebite de acelea ale hidrocarburelor aciclice. Din acéstă cauză hidrocarburele și corpurile carĭ derivă din ele s'aŭ împărțit în douĕ grupurĭ marĭ:

Grupul I, cuprinde hidrocarburele seriilor Cn H2n + 2, Cn H2n, Cn H2n — 2 și Cn H2n — 4 precum și corpurile, carĭ derivă din ele. Intre aceste corpurĭ sc află și grăsimile, din care cauză multă vreme acéstă parte s'a numit *seria grasă*.

Grupul II, cuprinde hidrocarburele din seriile Cn H2n — 6 și cele următóre.

Intre aceste se află și esențele plantelor aromatice, din care cauză grupul acesta s'a numit *seria aromatică*.

Acéstă grupare nu mai are rațiune de a fi. Micile deosebirĭ car pot să existe între hidrocarburele cuprinse în aceste douĕ grupurĭ vor fi indicate în cursul studiuluĭ.

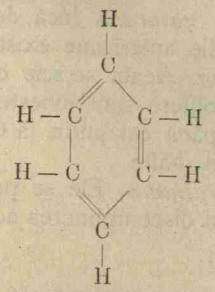
Hidrocarburele serieĭ grase, adică hidrocarburele aciclice, lineare saŭ arborescente, se găsesc și în seria Cn H2n — 6; ast-fel în cât tocmaĭ în acéstă serie unde avem benzenul, care este corpul de căpetenieal serieĭ aromatice, maĭ avem doĭ izomerĭ aĭ luĭ cu catena lineară, carĭ nu aŭ nicĭ o aseměnare cu benzenul și aparțin serieĭ grase:

$H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$

Hexadiin 2—4 (2) = Dialilenilul

$HC\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$

Hexadiin 1—5 = Dipropargilul



Ciclo Hexatrien (1) = Benzenul

Seria aromatică cuprinde nu numaĭ hidracarburele din seria Cn H2n —6 și cele următóre, dar pe tóte hidrocarburele ciclice, carĭ încep încă de la seria Cn H_2n; ast-fel hexahidrobenznul (C_6 H_{12}) și derivații sĕĭ fac parte din seria Cn H_2n și cu tóte acestea se studiază în seria aromatică.

Radicalĭ hidrocarbonați. Orĭ-care hidrocarbură lineară saŭ arborescentă, ciclică saŭ aciclică póte să piardă unul, doĭ saŭ maĭ mulțĭ atomĭ de H pentru a da radicalĭ mono-, bi-, etc. valenți.

Acești radicalĭ nu pot exista de cât în conbinațiunĭ. Numele lor se formézĕ din al hidrocarburelor în modul următor:

$C\ H_4 - H = C\ H_3$, met*il*

$C_2\ H_6 - H = C_2\ H_5$, et*il*

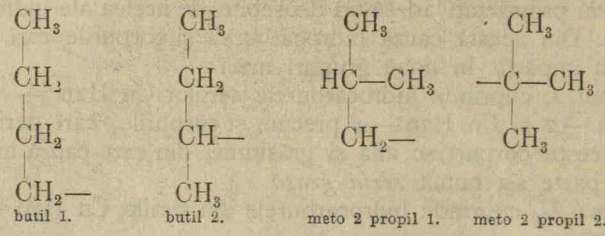
$C_3\ H_8 - H = C_3\ H_7$, prop*il*

Din cauză că atomul de H se póte lua de la diferițĭ atomĭ de C din moleculă, se nasc numerosĭ radicalĭ isomerĭ. Se pot numi treĭ

(1) Adecă Ciclo-hexan cu treĭ duble legăturĭ.

(2) Adecă hexan, cu douĕ triple legăturĭ, la carboniĭ 2 și 4 saŭ 1 și 5.

feluri din aceştia, după cum hidrogenul lipsesce de la un grup CH_3, CH_2 saŭ CH:



Hidrocarburele saturate

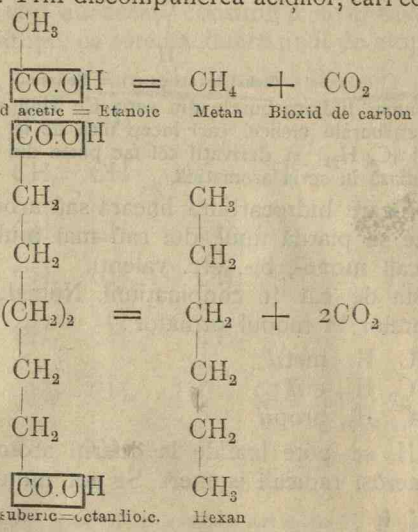
$C_n H_{2n+2}$.

Istoricul. Acestea aŭ fost cele d'întâi hidrocarbure bine studiate. Prepararea unora din ele (CH_4) s'a făcut la 1837 de *Persoz* şi a fost continuată de *Riche* (1858—1859). Adevěratele sinteze ale lor aŭ fost făcute de *Frankland* la 1850 şi continuate în urmă de *Würtz* (1855) şi *Berthelot* (1862).

Starea naturală. Incă de la 1862 *Cahours* şi *Pelouze* aŭ arătat că în păcurile americane există tóte hidrocarburele de la *butan* până la *hexadecan.* Acum se scie că păcurile şi gazele ce se desvoltă în regiunile petrolifere sunt amestecuri de hidrocarbure din acéstă serie de la CH_4 până cel puţin la $C_{27} H_{56}$, conţiind şi puţine hidrocarbure din seriile cele-l-alte.

Preparaţiunea. Ele se prepară prin maĭ multe metode:

1. Prin discompunerea acizilor, carĭ corespund acestor hidrocarbure:



Acéstă discompunere se face distilând împreună sărurile de potasiŭ saŭ de calciŭ ale acestor acidĭ cu hidrat de calciŭ saŭ cu calce sodată. Reacțiunea se petrece în modul următor :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ 2OC.OK \end{matrix} + Ca < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = 2CH_4 + CO_3\,Ca + CO_3K_2$$

Acetat de potasiŭ = Etanoat de potasiŭ. — Hidrat de Ca. — Metan — Carbonat de Ca. — Carbonat de K.

Discompunerea acestor sărurĭ se póte face și prin curentul electric:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ 2CO.OK \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2 + K_2$$

Etan — Polul + — Polul −

Potasiul liber discompune apa și din acéstă cauză la polul — se desvoltă hidrogen (Kolbe).

2. Unind împreună radicaliĭ hidrocarbonațĭ identicĭ saŭ diferițĭ: Acésta se face discompunênd cu deosebire iodurele acestor radicalĭ prin sodiŭ la cald (200°—300°) în tuburĭ de sticlă închise:

$$\begin{matrix} CH_3I \\ | \\ CH_3I \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2Na\,I$$

2 mol. metan monoiodat=iodură de metil — Etan — (*Frankland* 1850).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HC—CH_3 \\ | \\ CH_2I \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2I \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HC—CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,Na\,I$$

O moleculă de metil 2 propan iodat și una de etan monoiodat — Metil 2 pentan — (*Würtz* 1855)

Acéstă discompunere se maĭ face luând iodul prin hidrogen în stare născêndă:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\,I \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H\,I$$

Iropan iodat 1. — Propan.

Hidrogenul se produce saŭ prin $Zn + SO_4H_2$, saŭ prin $Zn + Cu$ și apă.

In ultimul cas se formézá hidrați metalicĭ și hidrogen liber. Tot la acest procedeŭ putem alătura și prepararea acestor hidrocarbure prin acțiunea acidului iodhidric la 250° asupra clorurelor, bromurelor și iodurelor acestor radicalĭ saŭ asupra altor corpurĭ oxigenate derivate de la acești radicalĭ *(Berthelot, 1868)* d. e :

a. $CH_3 - CH_2 I + HI = CH_3 - CH_3 + I_2$

b. $CH_3 - CH_2 OH + 2HI = CH_3 - CH_3 + H_2O + I_2$

Hidratul de etil saŭ Alcool etilic (Etanol)

Să iea 80—100 părțĭ acid iodhidric față cu ponderea alcoolului; acest acid trebue să conție 80 % H I.

De acest procedeŭ s'a servit *Krafft* pentru a obține hidrocarburele superióre din acéstă serie de la $C_{11} H_{24}$ până la $C_{35} H_{72}$.

Acest ultim corp a fost obținut plecând de la cetona numită *stearona*: $C_{17} H_{35} — CO — C_{17} H_{35}$, pe care tratând'o cu $PhCl_5$ a obținut derivatul cloric : $C_{17} H_{35} — CCl_2 — C_{17} H_{35}$ + $PhOCl_3$. Derivatul cloric tratat cu HI l-a dat reacțiunea următóre :

$$C_{17} H_{35} — CCl_2 — C_{17} H_{35} + 4HI = C_{35} H_{72} + 2HCl + 2I_2.$$

3. Desfăcênd combinațiunile radicalilor hidrocarbonați cu metalele (compușĭ organo-metalicĭ) prin apă, acidĭ saŭ iodure din aceeași serie :

$$Zn<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2H_2O = 2CH_4 + Zn(OH)_2$$ (*Frankland* 1850).

Metan zinc metan (Zincmetilul).

$$Hg<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + SO_4H_2 = 2C_2H_6 + SO_4Hg$$ *(Schorlemer* 1864).

Etan mercur etan (Mercuretil).

$$Zn<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\|\\CCl_2\\|\\CH_3\end{matrix} = H_5C_2 — \begin{matrix}CH_3\\|\\C\\|\\CH_3\end{matrix} — C_2H_5 + ZnCl_2$$ *(Friedel* și *Landenburg* 1867).

Etan zinc etan. (Zincetil.) — Propan biclorat 2=Acetona biclorată. — Demetil 3 pentan.

Proprietățĭ fizice. Tabelul alăturat ne arată constantele fizice ale hidrocarburelor saturate cu catenă liniară, carĭ se cunosc până în prezent. Se póte ușor vedea că cu creșterea numĕrului atomilor de carbon din moleculele acestor hidrocarbure, se schimbă în mod fórte regulat și densitatea, temperatura de fierbere și temperatura de topire a lor. Ast-fel, pe când densitatea pentanului este numaĭ 0,627 la 17°, densitatea pentatriacontanului se ridică la 0,781 la + 74°,7.

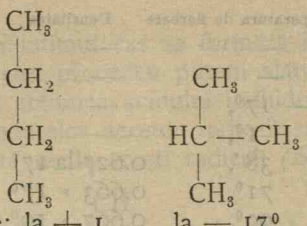
		Temperatura de fuziune	Temperatura de fierbere		Densitatea	
C	H_4	—	—		—	
C_2	H_6	—	—		—	
C_3	H_8	—	— 17°,		—	
C_4	H_{10}	—	1°,		—	
C_5	H_{12}	—	38°,	la presiunea de 760 mm.	0,627	la 17°
C_6	H_{14}	—	71°,		0,663	» 17°
C_7	H_{16}	—	99°,		0,697	» 19°
C_8	H_{18}	—	125°,		0,718	» 0°
C_9	H_{20}	— 51°,	149°,5		0,733	» »
C_{10}	H_{22}	— 32°,	173°,		0,746	» »
C_{11}	H_{24}	— 26°,5	194°,5		0,774	
C_{12}	H_{26}	— 12°,	214°,		0,773	
C_{13}	H_{28}	— 6°,2	234°,		0,775	
C_{14}	H_{30}	+ 4°,5	252°,5		0,775	
C_{15}	H_{32}	+ 10°,	270°,5		0,775	
C_{16}	H_{34}	+ 18°,	287°,5		0,775	
C_{17}	H_{36}	+ 22°,5	303°,		0,776	
C_{18}	H_{38}	+ 28°,	317°,		0,776	
C_{19}	H_{40}	+ 32°,	330°,		0,777	la temperatura fuziunei
C_{20}	H_{42}	+ 36°,7	205°,		0,777	
C_{21}	H_{44}	+ 40°,4	215°,		0,778	
C_{22}	H_{46}	+ 44°,4	224°,5		0,778	
C_{23}	H_{48}	+ 47°,7	234°,		0,778	
C_{24}	H_{50}	+ 51°,1	243°,		0,778	
C_{26}	H_{54}	+ 44°,(?)	270°,		0,779	
C_{27}	H_{56}	+ 59°,5	302°,		0,780	
C_{31}	H_{64}	+ 68°,1	310°,		0,781	
C_{32}	H_{66}	+ 70°,0	331°,		0,781	
C_{35}	H_{72}	+ 74°,7				

ACADEMIA DE ARHITECTURA · BIBLIOTECA

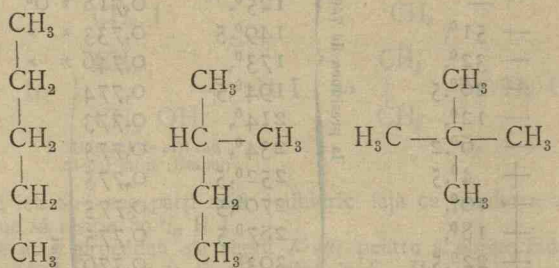
Temperaturile de fuziune ca si cele de fierbere variază pe o scară fórte întinsă; ast-fel, temperatura de fuziune, a nonanuluĭ fiind de — 51°, cresce până la ultimul termen cunoscut cu 125°, căcĭ acesta se topesce la + 74°,7. Tot ast-fel temperatura de fierbere, de la propan — 17° cresce cu 347° numaĭ până la nonadecan, care fierbe la 330°.

Aceste fapte nu trebue să ne surprindă, de óre-ce aceste corpurĭ fiind homologĭ adevĕrațĭ și diferind prin rațiunea CH_2, de sigur și constantele lor fizice vor varia în mod progresiv și e probabil că în momentul când aceste corpurĭ vor fi cunoscute în stare cu totul pură, ele ne vor prezenta constantele înscrise în tabelul alăturat, crescênd într'un mod cu mult maĭ regulat de cât acele ce le avem pentru moment.

Este de observat de asemenea că temperaturile de fierbere ale isomerilor cu catene arborescente sunt maĭ scădute de cât ale hidrocarburelor lineare și diferința este cu atât maĭ mare cu cât catena este maĭ desfăcută, d. e:



fierbe: la + 1 la — 17°



fierbe: la + 38° , la + 30° , la + 9°,5 și se solidifică la — 20°.

Proprietăți chimice. Tóte aceste hidrocarburi, fiind saturate, nu pot să mai priméscă în molecula lor nici un alt atom, ele însă, pot da nascere la producte de substituire, adică la corpuri cari se formézá înlocuind în parte saŭ în total hidrogenul lor prin ori-care din elementele celor trei grupe ale chimiei neorganice saŭ prin radicalii compuși la care acestea pot da nascere. Ele sunt, în general, fórte puțin influențate de diferiți agenți.

1. Clorul, bromul și iodul puși în contact cu vaporii ori-căreia din aceste hidrocarburi, cu deosebire sub influența razelor solare, pot să se substitue în locul hidrogenului, dând compuși de forma următóre:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3\,Cl + H\,Cl$$

Metan monoclorat saŭ
Clorura de metil.

$$CH_4 + 2Cl_2 = CH_2\,Cl_2 + 2H\,Cl$$

Metan diclorat saŭ
Clorură de metilen.

$$CH_4 + 3Cl_2 = CH\,Cl_3 + 3H\,Cl$$

Metan triclorat saŭ
Cloroform.

$$CH_4 + 4Cl_2 = C\,Cl_4 + 4H\,Cl$$

Metan tetraclorat saŭ
Tetraclorura de carbon.

2. Prin oxidațiune, hidrocarburele de la hexan în sus pot fi oxidate și transformate în acizi. In cele mai multe cazuri molecula lor este desfăcută în altele mai simple. Corpul din urmă care se formézá prin oxidarea lor este CO_2. Termenii inferiori, în special metanul,

sunt transformați prin oxigen în CO_2 și H_2O; reacțiunea se face cu explozie.

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Mijlócele de oxidațiune sunt numeróse; principalele sunt următórele:

a) $4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$.
b) $4MnO_4K = 4MnO_2 + 2K_2O + 3O_2$.
c) $2Cr_2O_7K_2 + 8SO_4H_2 = 2(SO_4)_3Cr_2 + 2SO_4K_2 + 8H_2O + 3O_2$.

3. Acidul azotic este inactiv asupra termenilor inferiorĭ, dar de la pentan în sus dă nascere la corpurĭ numite *derivați nitricĭ*.

$$C_8H_{18} + AzO_3H = C_8H_{17}(AzO_2) + H_2O.$$

Derivatul nitric al octanului sau Octanul nitrat.

Derivați obținuți în mod indirect. Pe cale directă hidrocarburele saturate am vĕdut că dau fórte puțini derivați; pe cale indirectă însă putem obține cu ele mai tóte funcțiunile cunoscute în chimia organică. Ast-fel tóte productele de substituire cu halogenii, cu deosebire iodurele, pot înlocui iodul prin (OH), dând nascere la hidrați, numiți *alcoolĭ*.

$$CH_3I + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OAg \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.O(CH_3) \end{matrix} + AgI.$$

Metan iodat sau Iodura de metil. — Etanoat de argint=Acetat de argint. — Etanoat de metil=Acetat de metil.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.O(CH_3) \end{matrix} + KOH = CH_3HO + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OK. \end{matrix}$$

Metanol sau Alcool metilic. — Etanoat de potasiu = Acetat de potasiu.

Fierbênd cu KOH o hidrocarbură, care are 3 atome de Cl la același atom de C, vom obține un acid:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CCl_3 \end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 3KCl + H_2O$$

Etanoic. = Acid acetic

Cu derivații nitricĭ obținuți mai sus putem prepara *amoniacĭ compuși* numiți *amine*, dacă ĭ reducem prin H:

$$C_5H_{11}(AzO_2) + 3H_2 = Az\begin{matrix} H \\ H \\ C_5H_{11} \end{matrix} + 2H_2O$$

Pentanul nitrat. — Pentilamina.

Metanul

$CH_4 = 16$

Istoricul. El a fost descoperit în gazele ce se desvoltă din bălți de *Volta*, profesor la universitatea din Pavia, la 1778. Aprópe în acelaș timp *Priestley* l'a studiat în Anglia. El a servit luĭ *Dalton* pentru a descoperi legea proporțiunilor multiple. La 1834 *Regnault* a studiat produsele de substituție ale acestuĭ corp.

Starea naturală. Metanul se găsesce în gazele ce es din păcurile din America. Baku, România, etc. El ese de asemenea din pămînt prin crăpăturĭ, maĭ ales în regiunile petrolifere precum la Toscana (Italia), Isère (Franța), în Iava, Persia, etc. In China gazul acesta arde din vechime eșind din crăpăturĭ ce se numesc fântânĭ arțétóre. In România se găsesce la Baicoĭ (Prahova), unde gazele eșite din pămînt cuprind metan 80%, etenă 5%, și hidrogen 15% (Dr. Bernath).

El ese din salzele de la Lopătarĭ; se găsesce și în masivul sărei, unde câte odată este în cantitate atât de mare în cât amestecat cu O produce exploziunĭ ca în 1873 la Tg.-Ocna (1). Lângă Pittsburg în Pensilvania (America), ese continuŭ prin o sondă 2.500 milióne m. cubĭ pe ḍi, care servesce ca combustibil la 750 uzine pentru fabricarea feruluĭ și pentru luminarea a 35.000 case. El se maĭ găsesce în minele de cărbunĭ, unde fiind amestecat cu aer produce exploziunĭ puternice.

Preparațiunĭ. Afară de procedeele generale descrise maĭ sus, s'a maĭ făcut sinteza metanuluĭ plecând de la sulfura de carbon:

$$CS_2 + 2H_2S + 4Cu = CH_4 + 4CuS.$$

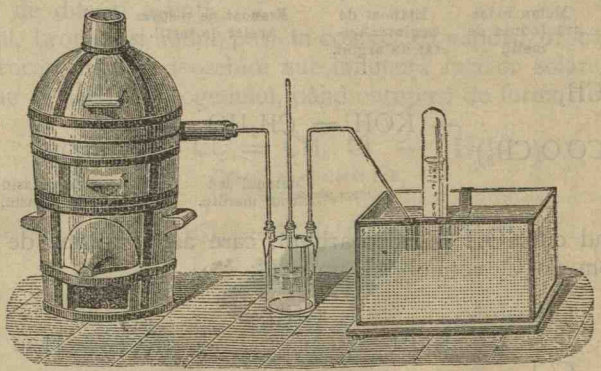


Fig. 190. Prepararea metanuluĭ.

Acéstă sinteză s'a făcut la 1855 de *Berthelot*, făcênd să trécă hidrogen sulfurat și vaporĭ de CS_2 asupra cupruluĭ încălḍit la roșu.

Altă sinteză s'a făcut tot de *Berthelot* trecênd printr'o țévă de fer încălḍită la roșu, un amestec de CO și H:

1) Sarea gemă de la Stassfurt conține 3 c. c., 5 gaze la un kilogram, sarea de la Slănic (Prahova) conține până la 117 c. c. gaze în un klgr.

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Pentru a obține metanul în cantitate mai mare calcinăm etanoatul de calciŭ cu calce sodată, după cum s'a descris mai sus. Amestecul acestora se pune într'o retortă de pămînt ars, încălțită, se spală și se culege sub apă. (Fig. 190).

Proprietăți. El este un corp gazos, fără colóre, fără gust, fără miros, cu densitatea 0,5598: adică este de 8 orĭ mai greŭ de cât hidrogenul. La o presiune de 300 atmosfere și — 20° se póte lichefface în aparatul *Cailletet* prin detentă.

El arde în contact cu aerul cu o flacără albăstrue, puțin luminósă, transformându-se în CO_2 și H_2O. Scânteile electrice 'l descompun în C și H, făcêndu-ĭ volumul de douĕ orĭ atât de mare.

$$\underset{\text{2 volume}}{CH_4} = \underset{\text{4 volume}}{C} + 2H_2.$$

Trecut prin o țévă încălțită la roșu, se discompune dând producte de condensațiune: $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$.

Etina (Acetilena) formată se condenséză sub influența căldureĭ dând benzen, Fenileten (stirolen) și alte hidrocarburĭ.

$$3C_2H_2 = \underset{\text{Benzen.}}{C_6H_6}.$$

$$4C_2H_2 = \underset{\text{Fenileten = Stirolen}}{C_8H_8}.$$

Tóte cele-l'alte reacțiunĭ, ale metanuluĭ sunt descrise la proprietățile generale ale hidrocarburelor din seria luĭ.

Hidrocarbure nesaturate.

Seria: Cn H2n.

Istoricul Capul acesteĭ serii, etena, a fost descoperită la 1795 de patru chimiștĭ olandezĭ: *Deiman*, *Paets van Troostwyk*, *Bondt* și *Lauwerembury*, carĭ aŭ obținut'o deshidratând etanolul prin acidul sulfuric. *Balard*, *Wurtz*, și *Berthelot* s'aŭ ocupat mult cu aceste hidrocarbure.

Starea naturală. Ele se găsesc în mică cantitate în natură.

Etena se găsesce împreună cu metanul în gazele ce es din pămînt în regiunile petrolifere, iar câți-va dintre termenii superiorĭ aĭ serieĭ, mai ales cu catena ciclică, se găsesc în petroleŭ.

Preparația. Metódele generale pentru prepararea acestor hidrocarbure sunt următórele:

1. Prin deshidratarea alcoolilor corespundĕtorĭ:

$$\underset{\text{Etanol = alcool etilic}}{CH_3 - CH_2 - OH} - H_2O = \underset{\text{Etena.}}{CH_2 = CH_2}$$

Acéstă deshidratare se face încălḑind alcoolul cu corpurĭ carĭ se hidratéză cu înlesnire ca: SO_4H_2 , $Zn\,Cl_2$ topită, saŭ $Bo_2\,O_3$ topit.

2. Reducênd hidrocarburele iodate nesaturate prin compuşĭ organometalicĭ:

$$2\,CH_2{=}CH{-}CH_2\,I + Zn\,(C_2\,H_5)_2 = Zn\,I_2 + 2\,CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Propen 1 iodat 3 (Iodur de alil). Etan Zinc Etan. Penten 1.

3. Reducênd derivaţiĭ halogenicĭ aĭ hidrocarburelor saturate prin oxiḑĭ saŭ metale:

$$2C_5\,H_{11}\,Cl + Ca\,O = 2C_5\,H_{10} + Ca\,Cl_2 + H_2\,O.$$

Pentan clorat (Clorura de amil.) Pentena (Amilena.)

$$CH_3{-}CCl_2{-}CH_3 + Na_2 = CH_2{=}CH{-}CH_3 + 2Na\,Cl.$$

Propan bielorat 2 (Acetona biclorată.) Propena.

4. Calcinând sărurile de potasiŭ ale acidilor corespunḑătorĭ cu etandioatul (oxalatul) de calciŭ:

$$2CH_3{-}CO.OK + \begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\!\!>Ca = C_3\,H_6 + CO_3\,Ca + CO_3\,K_2 + CO_2$$

Etanoat (saŭ acetat) de potasiŭ. Etandioat (saŭ oxalat) de calciŭ. Propena.

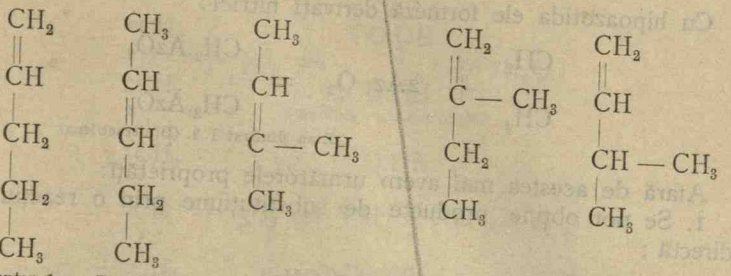
Amestecul celor douĕ gaze (CO_2 şi $C_3\,H_6$) se trece printr'o soluţiune de $Ca\,(OH)_2$, care reţine CO_2.

Proprietăţi fizice. Şi la aceste hidrocarbure putem observa aceleaşi fapte ca şi la hidrocarburele saturate. Temperatura fuziuneĭ şi a fierbereĭ cresce în mod regulat cu îngrămădirea atomilor de C în moleculă. Tabela alăturată în care s'aŭ reunit numaĭ homologiĭ adevăraţi, ne arată fórte bine acest lucru în ce privesce temperatura fierbereĭ:

		Temperatura ferbereĭ
Etena	$CH_2 = CH_2$	— 105°
Propena	$CH_2 = CH - CH_3$	— 90° (?)
Butena	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$	— 5
Pentena	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ . . .	+ 37

		Temperatura ferbereĭ
Hexena	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	+ 67°(?)
Heptena	$CH_2 = CH - (CH_2)_4 - CH_3$	+ 98°
Octena	$CH_2 = CH - (CH_2)_5 - CH_3$	+122°

Și la aceste hidrocarbure observăm că temperatura ferbereĭ variéză la isomerĭ cu structura moleculeĭ. Ast-fel din 10 pentene posibile, se cunosc următórele cincĭ:



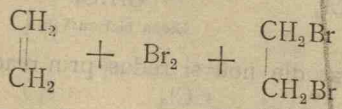
Penten 1 fierbe la: + 37° | Penten 2 +36° (la 740°) | Metil 2, Buten 2 +36° | Metil 2, Buten 1 +31° | Metil 2, Buten 3 +21°

Proprietăți chimice. Aceste proprietăți aŭ ca punct de plecare legătura prin câte două valențe a atomilor de carbon. Două din aceste 4 valențe pot să se desfacă cu ușurință și pot fi satisfăcute cu diferiți radicalĭ monovalenți; corpurile, carĭ se formézĕ în acest mod se numesc *compușĭ de adițiune*. Următórele exemple ne dovedesc acest lucru:

$$C_3 H_6 + H_2 = C_3 H_8$$

Reacțiunea se face trecênd amestecul prin țevĭ de porțelan înroșite *(Berthelot)*.

Același lucru se petrece cu clorul, bromul saŭ iodul:



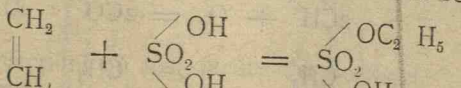
Etan dibromat 1. 2. (Bromura de etilenă).

Acéstă reacțiune a fost făcută de *Balard*, trecênd etena într'un vas cu brom.

Din aceiași causă ele se combină direct cu acidiĭ:

1) $$C_2 H_4 + H Cl = C_2 H_5 Cl$$

Se obține la temperatura ordinară saŭ maĭ bine la 100° *(Berthelot)*

2) 

Sulfatul acid de etil.

Acéstă reacțiune s'a făcut trecênd etena întru'n vas cu acid sulfuric (Hennel și Faraday 1825).

3) $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Cl\,OH = \begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CH\,OH \end{matrix}$ (Reacțiunea luĭ *Carius*).

Etanol 1 clorat 2 (Monoclorhidrina).

Cu hipoazotida ele formézâ derivați nitricĭ:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2Az\,O_2 = \begin{matrix} CH_2.AzO_2 \\ | \\ CH_2.AzO_2 \end{matrix}$$

Etan dinitrat 1. 2. (Dinitroetilena)

Afară de acestea maĭ avem următórele proprietăți:

1. Se pot obține producte de substituțiune prin o reacțiune indirectă:

$$\begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH\,Cl \end{matrix} + KCl + H_2O.$$

Etena monoclorată.

Prin acéstă reacțiune, făcută de *Savitsch*, s'a putut înlocui tot hidrogenul eteneĭ prin clor, brom, etc., căcĭ:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH.Cl \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ CH.Cl_2 \end{matrix}$$

Etanul triclorat 1. 1. 2.

$$\begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CH.\,Cl_2 \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH.Cl \\ \| \\ CH.Cl \end{matrix} + KCl + H_2O$$

Etena biclorată 1. 2.

Acest corp clorurat din noŭ și redus prin reacțiunea cu KOH (dizolvată în etanol), ne duce la $\begin{matrix} CCl_2 \\ \| \\ CCl_2 \end{matrix}$ = etena tetraclorată.

2. Aceste hidrocarbure puse în contact cu un amestec oxidant ca $Cr\,O_3$ saŭ $Mn\,O_4\,K$ pot fi oxidate ast-fel în cât să dea nascere la acidĭ bibazicĭ saŭ la cetone, ast-fel:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ 2CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ 2CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Propanon = Acetona

In acéstă reacțiune se produc și urme de propanal (aldehida propionică):

$$CH_3 - CH_2 + CHO.$$

Permanganatul de potasiŭ produce mai cu sémă acidĭ: ast-fel introducènd în soluțiunea sa etenă saŭ popenă se obțin corpurile următoare:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ 2CH_2 \end{matrix} + 5O_2 = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ 2CO.OH \end{matrix} + 2H_2O$$

Etandioic = Acid oxalic

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ 2CH_3 \end{matrix} + 5O_2 = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ 2CO.OH \end{matrix} + 2H\ O$$

Propandioic = Acid malonic

Etena (Etilena).

$$C_2\ H_4.$$

Istoricul. Ea a fost descoperită de ceĭ patru chimiștĭ olandezĭ la 1795. *De Saussure*, *Thénard*, *Gay-Lussac* și *Dumas* aŭ stabilit relațiunile acestuĭ corp cu etanolul și cu eteriĭ. *Laurent* și *Regnault* aŭ studiat productele de substituție ale eteneĭ.

Starea naturală. Ea există alăturea cu metanul în gazele ce se desvoltă în regiunile petrolifere.

Prepararea. Ca sinteză specială a eteneĭ mai avem, pe lânga cele descrise mai sus, următoarele:

1. Hidrogenând etina (acetilena):

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

2. Hidrogenând sulfura de carbon:

$$2CS_2 + 2H_2S + 6Cu = C_2H_4 + 6CuS.$$

3. Luând clorul de la derivațiĭ biclorici aĭ hidrocarburelor saturate:

$$\begin{matrix} CH_2\ Cl \\ | \\ CH_2\ Cl \end{matrix} + 2KI + Cu = C_2H_4 + 2KCl + Cu\ I_2.$$

Tóte aceste reacțiunĭ aŭ fost făcute de *Berthelot*.

Pentru a prepara etena în cantitate mai mare deshidratăm etanolul

prin SO_4H_2. Pentru acesta se amestecă 1 vol. etanol (90%) cu 2 volume SO_4H_2 (d=1,84), încetul cu încetul, într'un vas răcit și se încălțesce (1) într'un balon de sticlă A. Etena se spală în vasele

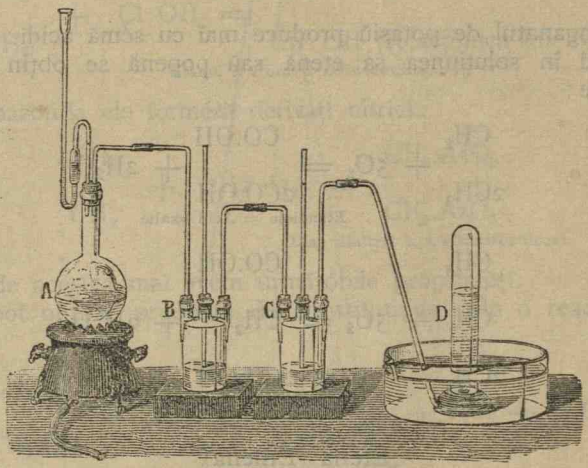


Fig. 191. Prepararea eteneĭ

B și C și se culege sub apă în D. In acest cas reacțiunea se petrece în modul următor:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + \begin{array}{l} /OH \\ SO_2 \\ \backslash OH \end{array} = \begin{array}{l} /O.C_2H_5 \\ SO_2 \\ \backslash OH \end{array} + H_2O$$

Sulfat acid de etil

$$\begin{array}{l} /O.C_2H_5 \\ SO_2 \\ \backslash OH \end{array} = C_2H_4 + SO_4H_2.$$

Etena

Proprietăți. Etena e corp gazos, fără gust, fără colóre, cu miros eterat particular, cu densitatea 0,978. Ea a fost lichefăcută la 0° sub presiune de 42 atmosfere și ferbe la — 105°.

Etena pusă într'un balon cu iod, dă etanul diiodat 1.2 (iodura de etenă), sub influența luminei solare :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} + I_2 = \begin{array}{l} CH_2\ I \\ | \\ CH_2\ I \end{array}$$

Etanul diiodat 1. 2. (Iodura de etenă.)

Punênd brom într'un pahar cu picior peste care s'a turnat apă și introducênd etenă în el bromul sa decoloréză și se transformă în Etan dibromat 1.2, $C_2H_4Br_2$, care e corp lichid, greŭ, incolor.

(1) Incălțirea se face pe baie de nisip saŭ pe o pânză metalică.

Umplênd sub apă (ca în D fig. 191) un cilindru cu etenă și clor, în volume egale, vedem că volumul amestecului scade necontenit și la suprafața apeĭ se observă picături de clorură de etenă: $C_2H_4Cl_2$. Reacțiunea se face mai ușor sub influența razelor solare.

Etena este un gaz combustibil, arde în aer cu flacăra albă, luminósă producênd CO_2 și H_2O.

Prin acțiunea căldureĭ se deshidrogenéză parțial, dând aceleași corpurĭ ca și metanul.

Prin oxidațiune ne dă etandioicul (acid oxalic), după cum am vĕdut la proprietățile generale.

Pe cale indirectă obținem de la etenă următórele corpurĭ:

$$\begin{matrix} OC_2H_5 \\ SO_2 \\ OH \end{matrix} + KOH = SO_4KH + C_2H_5.OH.$$

Etanol = Alcool

iar cu combinațiunile obișnuite cu derivații halogenicĭ avem:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2KBr.$$

Etandiol 1. 2 = Glicolul etilenic.

Seria: Cn H2n—2.

Hidrocarburele din acéstă serie aŭ proprietatea comună de a putea intra în reacțiunĭ ca tetravalente din cauza celor 4 valențe întrebuințate pentru a lega atomiĭ de carbon prin câte 2 legăturĭ mai mult de cât la seria Cn H2n+2.

După modul cum sunt dispuse în moleculă aceste douĕ legăturĭ avem douĕ feluri de homologĭ:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

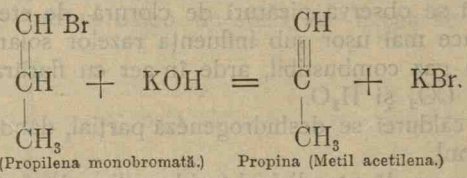
Propina (Metil acetilena) — Propadien 1. 2 (Alena)

Acéstă structură influențéză asupra proprietăților fizice și chimice ale acestor corpurĭ.

Prepararea. Câte-va dintre aceste corpurĭ se produc la distilațiunea cărbunilor de pământ și a șisturilor bituminóse (numite *boghead*). Etina (acetilena) se mai produce de câte orĭ ardem în mod necomplect materiile organice.

Singura reacțiune generală, prin care se prepară aceste hidrocarbure este reacțiunea luĭ *Savitsch*, care consistă în a încălzi derivații

monobromați ai hidrocarburelor din seria Cn H2n cu KOH, disolvată in etanol.



Propen bromat 1. (Propilena monobromată.) Propina (Metil acetilena.)

Proprietăți. Corpurile inferióre din acéstă serie sunt gazoase; cu cât cresce numĕrul atomilor de carbon, ele devin lichide la temperatura ordinară.

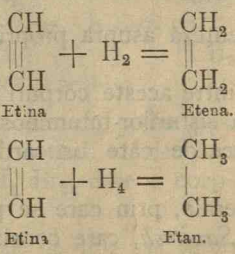
Temperaturile lor de ferbere și de topire cresc, ca și în seriile precedente, cu îngrămădirea atomilor de C în moleculă. Acésta se póte vedea din tabelul următor, în care sunt așeḍate principalele corpuri cu structura lineară din acéstă serie:

		Temperatura de Fuziune	Ferbere
Etina. . .	$CH \equiv CH$	—	gaz
Propina. .	$CH \equiv C - CH_3$	—	gaz
Butina . .	$CH \equiv C - CH_2 - CH_3$	—	+ 18°
Pentina. .	$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ . . .	—	+ 48°
Hexina. .	$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	—	—
Heptina. .	$CH \equiv C - (CH_2)_4 - CH_3$	—	+ 107°
Octina . .	$CH \equiv C - (CH_2)_5 - CH_3$	—	+ 171°
Duodecina	$C_{12} H_{20}$	— 9°	+ 105 (la pres. 15 mm.)
Tetradecina	$C_{14} H_{26}$	+ 6°,5	+ 134°
Hexadecina	$C_{16} H_{30}$	+ 20°	+ 160°
Octadecina	$C_{18} H_{34}$	+ 30°	+ 184°

De asemenea pentru isomerii cu constituție deosebită de a acestora :

Propadien.	$CH_2 = C = CH_2$.	—	gaz
Butadien 1.3	$CH_2 = CH - CH = CH_2$.	—	+ 18°
Hexadien 1.5	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	—	+ 59°

Proprietăți chimice: 1. Proprietatea principală a acestor hidrocarbure este de a da compuși de adițiune cu 2 și 4 atomi monovalenți.



Etina Etena.

Etina Etan.

Cu halogenii combinațiunea se face cu vehemență mai ales la lumina solară:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2Cl_2 = \begin{matrix} CH\ Cl_2 \\ | \\ CH\ Cl_2 \end{matrix}$$

Etina — Etanul tetraclorat 1. 2.

Dacă reacțiunea se face cu explozie, corpul se discompune în modul următor:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + Cl_2 = C_2 + 2H\ Cl$$

Isomerii lor se comportă în acelaș mod.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2Br_2 = \begin{matrix} CH_2.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH_2.Br \end{matrix}$$

Butadien 1. 3. (Crotonilena) — Butan tetrabromat, 1. 2. 3. 4.

Tóte aceste corpuri se combină direct cu acidii, precum:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + H\ Cl = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH\ Cl \end{matrix}$$

Etena monoclorată.

2. Prin acțiunea amestecurilor oxidante ele se transformă de obiceiu în acidi, ast-fel:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2O_2 = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Etandioic = Acid oxalic.

3. Tóte hidrocarburele cu legături triple între doi atomi de C se combină cu unele săruri minerale; ast-fel ele sunt absorbite de clorura cuprósă disolvată în amoniac și de nitratul de argint amoniacal, dând compuși solidi și explozibili, cari tratați cu H Cl, redau hidrocarburele. Formula lor de constituție este cea următóre:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ C - Cu - Cu \\ C - Cu - Cu \\ \| \\ CH \end{matrix} > O + 4ClH = 2Cu_2\ Cl_2 + H_2O + 2 \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

Oxid de etină dicuprică. (Oxiacetilura de cupru) — Clorura cuprósă — Etina

ACADEMIA DE ARHITECTURA BIBLIOTECA

4. Căldura discompune aceste hidrocarbure, în C și H care combinându-se cu moleculele rămase nediscompuse formézĕ hidrocarbure mai avute în H:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} = 2C + H_2 \; ; \quad \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

Etina = Acetilena.

$$C_2 H_2 = 26.$$

Istoricul. Ea a fost descoperită de *Davy* la 1836. Sinteza eĭ din elemente a făcut'o *Berthelot* la 1848. Acésta este întâia sinteză directă făcută în chimia organică.

Preparația. Etina se găsesce în micĭ cantităților în gazul de iluminat și în productele combustiunilor necomplecte.

Ea se prepară făcênd să ardă în mod necomplect gazul de iluminat într'o lampă specială și trecênd productele combustiuneĭ printr'un vas spĕlător cu o soluțiune de clorură cuprósă în amoniac. Etina este reținută de clorura cuprósă, cu care formézĕ oxidul de etină dicupric. Acesta e un corp solid de culóre roșie; spĕlat cu apă și încălțit într'un balon cu HCl ne dă etina. Sinteza etineĭ se face trecênd scînteĭ electrice între cărbuniĭ CC′ (fig. 192) care se află în vasul de sticlă A umplut cu hidrogen.

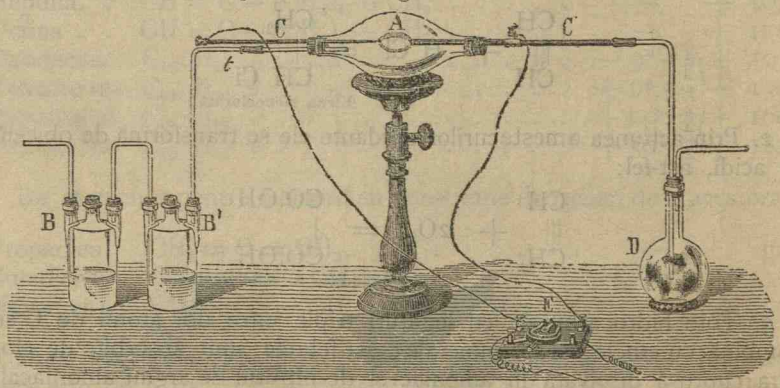


Fig. 102. Sinteza etineĭ.

Hidrogenul intră prin *t* iar etina formată trece prin vasul D în care este reținută prin soluțiunea de $Cu_2 Cl_2$ în amoniac.

Tot sub influența scînteilor electrice s'a mai obținut etina din următórele corpurĭ:

$$2CO + 3H_2 = C_2 H_2 + 2H_2O$$
$$CS_2 + H_2 = C_2 H_2 + S_2$$
$$C_2 Az_2 + H_2 = C_2 H_2 + Az_2$$

Etandinitril (Cianogen).

Amestecurile acestor gaze se introduc într'un eudiometru (fig. 42). Tóte aceste sinteze aŭ fost făcute de *Berthelot*.

Proprietăți. Etina e gazósă la temperatura ordinară, are densitatea 0,91. Ea a fost lichefăcută la 0° sub presiune de 48 atmosfere.

Se disolvă într'un volum egal de apă și e mai solubilă în alcool și eter.

Sub influența căldurei etina se condenséză transformându-se în benzen (Berthelot 1865, fig. 193):

$$\underset{\text{2 mol. etină.}}{3C_2H_2} = \underset{\text{Benzen.}}{C_6H_6}.$$

Acest fapt se numesce *polimelizare*. Corpurile polimere aŭ aceeași cantitate la sută de fie care din elementele care formézá molecula lor și se deosebesc prin greutatea lor moleculară și prin proprietățile lor.

Hidrogenul etinei póte să fie înlocuit prin clor, servindu-ne de reacțiunea lui *Savitsch*. Se obține ast-fel etina monoclorată C_2HCl, iar etina biclorată C_2Cl_2 se polimerizéză îndată după formarea ei, dându-ne *benzenul hexaclorat:* C_6Cl_6.

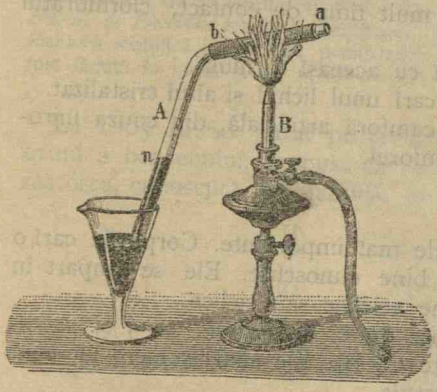


Fig. 193. Polimerizarea etinei.

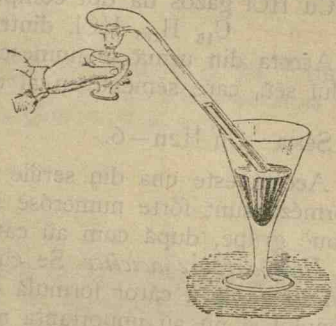


Fig. 194. Prepararea etinei sodate.

Sub influența sodiului se obține etina monosodică și bisodică:

$$C_2H_2 + Na_2 = C_2Na_2 + H_2.$$

Reacțiunea acésta se face în aparatul alăturat (fig. 194), în care sodiul este încălțit într'o atmosferă de etină.

Etinele sodate saŭ cu potasiŭ sunt adevărate carbure de sodiŭ saŭ potasiŭ. Ele se produc în timpul preparațiunei acestor metale și cu etina potasată obținută ast-fel *Davy* a preparat etina la început.

Seria: C_nH_{2n-4}.

In acéstă serie hidrocarburele cu catenă ciclică sunt cele mai bine

cunoscute. Se cunósce ast-fel o grupă întrégă de corpurĭ, numite *terpene*, dintre carĭ unele există în natură și se numesc *terebentene*.

Terpenele aŭ tóte aceeașĭ compoziție; C_{10} H_{16}, saŭ un polimer al acesteia: C_{20} H_{32}, C_{40} H_{64}.

Terebentenele sunt destul de numeróse. Intre ele avem: esența de terebentină, de ienuper, de cuișóre, de lămâe, de portocale, de bergamot, etc.

Ele sunt lichide și maĭ tóte aŭ acțiune asupra lumineĭ polarizate; în genere sunt dextrogire. Maĭ tóte sunt compuse din C_{10} H_{16} și fierb între 144° și 180°.

Terebentena (esența de terebentină) se obține prin distilarea terebentineĭ.

Terebentina este productul care se secretézĕ de arboriĭ rĕșinoșĭ ca: bradul, moliftul, etc. Prin distilare ea se împarte în *terebentenă* și *colofoniŭ* (sacâz).

Ea e lichidă, cu densitatea 0,864, fierbe la 161° și deviază lumina polarizată la stânga cu 42°,3.

Lăsată fiind la aer, absórbe oxigenul, se întărește și se transformă cu timpul în colofoniŭ.

Cu HCl la rece dă, după maĭ mult timp de contact, clorhidratul de terebentenă C_{10} H_{16}, 2HCl.

Cu HCl gazos dă doĭ compușĭ cu aceeașĭ formulă:

C_{10} H_{16}, HCl, dintre carĭ unul lichid și altul cristalizat.

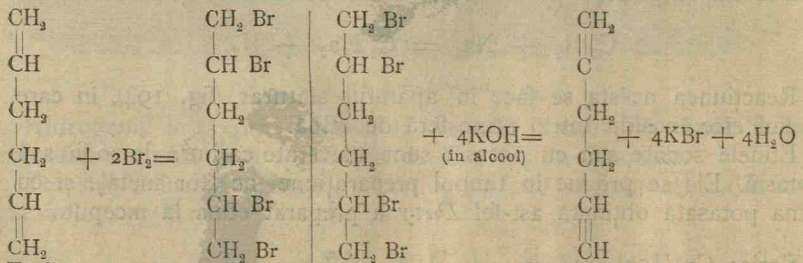
Acesta din urmă se numesce camforă artificială, din cauza mirosuluĭ sĕŭ, care sémĕnă cu al camforeĭ.

Seria: Cn H2n—6.

Acésta este una din seriile cele maĭ importante. Corpurile carĭ o formézĕ sunt fórte numeróse și bine cunoscute. Ele se împart în douĕ grupe, după cum aŭ catene aciclice saŭ ciclice.

Hidrocarbure aciclice. Se cunosc douĕ: *hexadiinul 1—5* și *hexadiinul 2—4*, a căror formulă este C_6 H_6. Ele sunt isomere ale benzenuluĭ și nu aŭ importanța acestuia.

Hexadiinul 1. 5.=*Dipropargilul*, $CH \equiv C - CH_2 = CH_2 - C \equiv CH$, a fost preparat de *Henry* (la 1872). Sinteza luĭ s'a făcut în modul următor:



Hxadien 1. 5. (Dialilul)

Hexan tetra-bromat, 1. 2. 5. 6. (Dialilul tetrabromat).

Hexadiin 1. 5. (Dipropargil)

El e lichid mobil, incolor, cu miros aromatic, are densitatea 0,810 și fierbe la 85°. El póte să se combine cu 2, 4, 6 saŭ 8 atomi monovalenți.

Hexadiinul 2. 4.=*Dialilenilul*, $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$, a fost preparat de *Griner* (1887). El s'a obținut oxidând oxidul de propină dicuprică cu ferocianura de potasiŭ, în soluțiune alcalină:

$$2\begin{matrix} CH_3-C\equiv C-Cu-Cu \\ CH_3-C\equiv C-Cu-Cu \end{matrix}\Big\rangle O + 3O_2 = 2\begin{matrix} CH_3-C\equiv C \\ | \\ CH_3-C\equiv C \end{matrix} + 4\,CuO$$

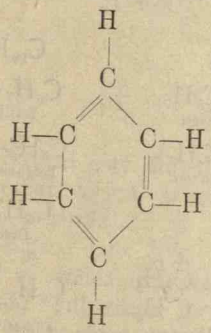
Acesta e corp solid, fuzibil la 64°, absórbe ca și hexadiinul 1. 5. patru atomi de brom.

Hidrocarburele ciclice sunt fórte numeróse; primul corp dintre ele este *benzenul*, de la care derivă tóte. Pentru a putea fi studiată acéstă grupă de hidrocarbure, e necesar a se cunósce bine formula de constituție a benzenuluĭ.

Constituția benzenuluĭ și a hidrocarburelor din seria Cn H2n — 6.

Istoricul. Prima formulă de constituție a benzenuluĭ a fost dată de *Kekule* la 1865. *Ladenburg* la 1869 propuse ca formulă o prismă dréptă cu baza triunghiulară, care pare a corespunde mai bine cu datele termochimice obținute de *Thomsen*. Isomeriĭ de situațiune aŭ fost indicați pentru întâia óră de *Körner* la 1867. *Hübner* și *Peterman* stabiliră identitatea pozițiunilor 1. 2 și 1. 6. *Beilstein* și *Reichenbach* stabiliră identitatea pozițiunilor 1. 3 și 1. 5. Aceeași lucrare totală a fost făcută în urmă și de *Wroblewsky*.

La 1865 *Kekule* bazat pe tetravalența carbonuluĭ și pe formula brută a benzenuluĭ, propuse ca formulă de constituție a acestuia următórea, cunoscută sub numele de *hexagonul* luĭ *Kekule*:



Benzen = Ciclo hexantrien, căci derivă de la *Ciclo hexanul* C_6H_{12}, care perdênd $3H_2$ are treĭ duble legături. (Vezi pag. 234 și 236.)

La 1866, în urma sintezeĭ benzenuluĭ făcută de *Berthelot* prin polimerizarea etineĭ prin căldură, acéstă formulă capătă o valóre maĭ mare, prin faptul că ea arată modul de grupare al celor treĭ molecule de etină în timpul polimerizăriĭ lor.

Cu ajutorul eĭ putem să ne explicăm nu numaĭ corpurile, carĭ se cunosc în sciință, dar și pe acelea, ce pot fi descoperite pe viitor.

Tóte lucrările nouĭ făcute de la 1865 până acum, prin care s'aŭ obținut fórte multe corpuri, aŭ confirmat pe deplin acéstă formulă de constituție.

In seria Cn H2n — 6 se cunosc numeroși termenĭ homologĭ, carĭ diferă între eĭ prin rațiunea CH_2, precum:

C_6H_6	C_9H_{12}	$C_{12}H_{18}$
C_7H_8	$C_{10}H_{14}$	$C_{13}H_{20}$
C_8H_{10}	$C_{11}H_{16}$	⋮ ⋮

Prin formula de maĭ sus putem să ne explicăm constituția lor; pentru acésta nu avem de cât să substituim în parte saŭ în total hidrogenul benzenuluĭ prin radicalĭ monovalenți: metil, etil, propil, etc.

Ast-fel corpurile de maĭ sus devin următórele:

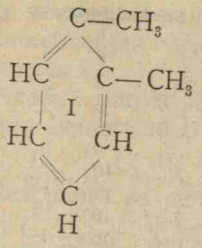
C_6H_6
$C_7H_8 = C_6H_5 - CH_3$ metil-benzen.
$C_8H_{10} = C_6H_5 - C_2H_5$ etil-benzen.
$C_9H_{12} = C_6H_5 - C_3H_7$ propil-benzen.
$C_{10}H_{14} = C_6H_5 - C_4H_9$ butil-benzen.
etc.

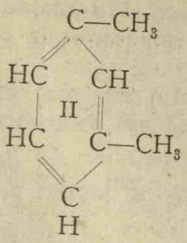
In ce privesce metilbenzenul, numit și *toluen*, nu putem avea de cât un singur corp, de oare-ce nu avem alt radical hidrocarbonat monovalent, maĭ puțin avut în carbon de cât metilul.

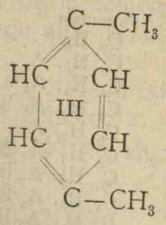
In ce privesce însă etilbenzenul și homologiĭ sĕĭ superiorĭ, ușor putem vedea natura isomerilor lor, căcĭ în loc de a scóte un atom de H de la benzen și a'l înlocui prin etil, propil, etc., putem să scótem doĭ saŭ maĭ mulți atomĭ de H și să-ĭ înlocuim prin radicalĭ maĭ puțin avuți în C și H, carĭ însă prin suma atomilor de carbon și hidrogen din moleculele lor să compenseze pe aceia aĭ etiluluĭ, propiluluĭ, etc. Corpurile, carĭ se nasc ast-fel, sunt *isomere prin compensațiune*, d. e.

C_8H_{10}	C_9H_{12}	$C_{10}H_{14}$
$C_6H_5—C_2H_5$ Etilbenzen.	$C_6H_5—C_3H_7$ Propilbenzen	$C_6H_5—C_4H_9$ Butilbenzen.
$C_6H_4—(CH_3)_2$ Dimetilbenzen.	$C_6H_3—(CH_3)_3$ Trimetilbenzen.	$C_6H_2—(CH_3)_4$. Tetrametilbenzen.
		$C_6H_4(C_2H_5)_2$ Dietilbenzen
	$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ Metil-etilbenzen.	$C_6H_3 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ Dimetil-etilbenzen.
		$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$ Metilpropilbenzen.

Numĕrul acestor isomerĭ este mult maĭ mare prin faptul că în molecula benzenuluĭ, îndată ce avem 2 atomĭ de hidrogen substituițĭ, obținem treĭ corpurĭ diferite după poziținile, pe care radicaliĭ introdușĭ le ocupă în moleculă; ast-fel se cunosc treĭ dimetilbenzenĭ, carĭ aŭ constante fizice cu totul deosebite:



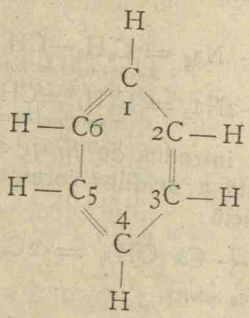




Körner la 1877 propusese pentru aceste corpuri o nomenclatură bazată pe vederile următóre:

Toți atomii de C din molecula benzenului aŭ aceeași însemnătate, ceea ce explică pentru ce derivații monosubstituiți nu aŭ nicĭ un isomer prin poziție.

Daca un al doilea radical, identic saŭ nu, se va substitui în aceeași moleculă, el va putea să ocupe pozițiunile indicate maĭ sus la dimetilbenzen și să dea nascere la treĭ corpurĭ deosebite. Pentru a esplica aceste fapte, Körner a propus să se numeroteze atomiĭ de C din moleculă în modul următor:



Când primul radical este substituit d. e. în poziția 1 și al doilea într'o poziție imediat vecină, adecă la 2 saŭ 6, corpul ce va rezulta va fi acelaș, căcĭ pozițiile 1.2 și 1.6 sunt identice. Acest mod de substituire se numesce *orto*. (Fig. I).

Când radicalul al doilea este substituit în 3 saŭ 5, el se află depărtat de radicalul substituit în poziția 1 la aceeași distanță prin atomiĭ de C 2 și 6. In acest caz substituția se numesce *meta* (Fig. II).

Când al doilea radical ocupă poziția diametral opusă 4, avem substituția *para* (Fig. III).

Ast-fel pentru dimetilbenzenul de sus vom avea numirile următóre: *Ortodimetilbenzen* (I), *metadimetilbenzen* (II), *paradimetilbenzen* (III).

Numĕrul isomerilor prin poziție devine din ce în ce maĭ mare, cu cât substituirea este maĭ înaintată, maĭ ales când radicaliĭ substituiți sunt diferiți. Acésta se póte vedea din alăturatul tabel, în care ceĭ 6 atomĭ de hidrogen aĭ benzenului pot să fie înlocuiți prin diferiți radicalĭ simplĭ saŭ compuș însemnați prin A, B, C, D, E.

Formulele	Numĕrul isomerilor
$C_6 H_6$.	1
$C_6 H_5$. A	1
$C_6 H_4$. A_2	3
$C_6 H_4$. A. B	3
$C_6 H_3$. A_3	3
$C_6 H_3$. A_2 B	6
$C_6 H_3$. A. B C	10
$C_6 H_2$. A_2 B_2	11
$C_6 H_2$. A_2 B C.	16
$C_6 H_2$. A. B C. D.	30
C_6 H . A. B. C. D. E.	60

Starea naturală. Aceste hidrocarbure sunt fórte puțin rĕspândite în natură. Câte-va dintre ele s'aŭ găsit în petrolurile de la: Rangon (Siam), Caucaz, România, etc. Ceĭ d'întâiŭ treĭ homologĭ s'aŭ găsit și în oleul peștelui *Alosa Menhaden.*

Preparațiunea. 1. Aceste hidrocarbure se obțin în cantitate mare din productele de distilație ale cărbunilor de pământ. Ele pot fi separate unele de altele prin distilație fracționată, iar productele superióre prin cristalizare.

2. Se maĭ pot prepara încălțind clorurele, bromurele saŭ iodurele hidrocarburelor saturate împreună cu aceiași derivați aĭ benzenuluĭ și cu sodiŭ.

$$C_6H_5.Br + CH_3\,Br + Na_2 = C_6H_5{-}CH_3 + 2Na\,Br$$

Benzen monobromat. Metilbenzen = Toluen

$$C_6H_4.Br_2 + 2CH_3\,Br + 2Na_2 = C_6H_4{=}(CH_3)_2 + 4Na\,Br$$

Benzen dibromat. Dimetilbenzen = xilen.

Acest procedeŭ a fost introdus de *Fittig* și *Tolens* (1865).

3. Prin distilarea uscată a acizilor corespunzĕtorĭ acestor hidrocarbure cu hidrat de calciŭ:

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}CO.O \\ C_6H_5{-}CO.O \end{matrix} > Ca + Ca\,(OH)_2 = 2C_6\,H_6 + 2CO_3\,Ca$$

Metil benzenoat de Ca (Benzoatul de calciŭ)

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO.O \\ CO.O \end{matrix} > Ca + Ca\,(OH)_2 = C_6\,H_6 + 2CO_3\,Ca$$

Dimetil benzendioat de Ca (Ftalat de calciŭ)

4. Procedeul cel maĭ practic, cu care s'aŭ obținut fórte mulțĭ homologĭ aĭ benzenuluĭ a fost introdus de *Friedel* și *Crafts* (la 1877). El se bazéză pe acțiunea ce o are clorura de aluminiŭ asupra corpurilor din acéstă serie.

$$C_6\,H_6 + CH_3.Cl + Al_2\,Cl_6 = C_6H_5{-}CH_3 + H\,Cl + Al_2\,Cl_6$$

Reacțiunea acésta se petrese în douĕ faze:

a) $C_6\,H_6 + Al_2\,Cl_6 = C_6H_5{-}Al_2Cl_5 + H\,Cl$

b) $C_6H_5{-}Al_2Cl_5 + CH_3\,Cl = C_6\,H_5{-}CH_3 + Al_2Cl_6$.

In acéstă reacțiune se obține un amestec de homologĭ, de óre-ce clorura de aluminiŭ lucréză și asupra corpurilor formate; ast-fel în cazul de maĭ sus vom avea în acelaș timp și reacțiunile următóre:

$C_6H_5{-}CH_3 + Al_2\,Cl_6 = C\,H_3{-}C_6\,H_4{-}Al_2Cl_5 + H\,Cl$

$CH_3{-}C_6\,H_4{-}Al_2\,Cl_5 + CH_3\,Cl = CH_3{-}C_6H_4{-}CH_3 + Al_2\,Cl_6$.

In acest mod se pot obține toți homologii de la toluen până la hexametibenzen: $C_6(CH_3)_6$ și se separă unii de alții prin distilația fracționată.

Aceeași sinteză se póte face tot prin Al_2Cl_6 făcênd să lucreze asupra benzenului o hidrocarbură din seria Cn H2n; d. e:

$$C_6H_6 + C_2H_4 + Al_2Cl_6 = C_6H_5—C_2H_5 + Al_2Cl_6.$$

Reacțiunea se petrece în modul următor:

a) $C_6H_6 + Al_2Cl_6 = C_6H_5 — Al_2Cl_5 + HCl$

b) $C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl$

c) $C_6H_5 — Al_2Cl_5 + C_2H_5Cl = C_6H_5 — C_2H_5 + Al_2Cl_6.$

Proprietăți fizice. Aceste hidrocarbure sunt în genere lichide. Temperatura lor de ferbere cresce de la 80°,5 până peste 300° în raport cu grămădirea atomilor de C în moleculă. Densitatea celor inferióre ca benzenul, etc., este mai mică de cât a apeĭ (0,85), iar a celor superióre este cu mult mai mare. Ele sunt iusolubile în apă, solubile însă în etanol, metanol și etan oxi etan (eter). Aceste hidrocarbure disolvă cu ușurință fosforul, iodul, camforul, cauciucul, óre-carĭ alcaloidi și în genere corpurile avute în carbon. Tabelul alăturat ne arată temperaturile de topire și ferbere ale corpurilor principale din acéstă serie.

		Temperatura topireĭ	Temperatura fierbereĭ
Benzenul	C_6H_6	+6°	80°,5
Metilbenzenul = Toluenul	$C_6H_5—CH_3$	—	108°
Etilbenzenul	$C_6H_5—C_2H_5$	—	134°
Propilbenzenul	$C_6H_5\ C_3H_7$	—	157°
Butilbenzenul	$C_6H_5—C_4H_9$	—	180°
Pentilbenzenul	$C_6H_5—C_5H_{11}$	—	190¹
Octilbenzenul	$C_6H_5—C_8H_{17}$	0°	263°
Dimetilbenzenul=Xilenul	$C_6H_4.(CH_3)_2$ meta	—54°	139°
»	» » orto	—28°	143°
»	» » para	+15°	138°
Trimetilbenzenul	$C_6H_3.(CH_3)_3$ 1.2.3	—	169°
»	» » 1.3.4 (Pseudocumen)	—	165°
»	» » 1.3.5 (Mesitilen)	—	163°
Tetrametilbenzenul	$C_6H_2.(CH_3)_4$ 1.2.4.5 (Duren)	79°	190°
»	» » 1.3.5.6 (Isoduren)	—	125°
»	» » 1.2 3.4 (Prehniten)	—	4° 204
Pentametilbenzenul	$C_6H(CH_3)_5$	51°,5	231°
Hexametilbenzenul	$C_6(CH_3)_6$	109°	264°
Dietilbenzenul	$C_6H_4.(C_2H_5)_2$ 1.4	—	181°
Trietilbenzenul	$C_6H_3.(C_2H_5)_3$ 1.3.5	—	216°
Tetraetilbenzenul	$C_6H_2.(C_2H_5)_4$	—	251°
Hexaetilbenzenul	$C_6(C_2H_5)_6$	126°	305°
Metoetilbenzenul	$C_6H_5.CH(CH_3)_2$ (cumen)	—	153°
Propilmetoetilbenzenul	$C_6H_4.(C_3H_7)[CH(CH_3)_2]$	—	212°
Dipropilbenzenul	$C_6H_4.(C_3H_7)_2$ 1.4	—	290°
Etildimetilbenzenul	$C_6H_3.(CH_3)_2C_2H_5$ 1.3.5	—	185°
»	» » » 1.2.4	—	189°
Propilmetilbenzenul	$C_6H_4.(CH_3)(C_3H_7)$ 1.4 (Paracimen)	—	175°
Metoetilmetilbenzenul	$C_6H_4.(CH_3)CH(CH_3)_2$ (Paraisocimen)	—	171°
Hexadecilbenzenul	$C_6H_5.C_{16}H_{33}$	27°	230°) la 15 mm Pres. Barometrică.
Octodecilbenzenul	$C_6H_5.C_{18}H_{37}$	36°	249°)

Proprietăți chimice. Corpurile din acéstă serie aŭ proprietăți fórte variate din cauza constituțiuneĭ lor; ast-fel vom avea de studiat douĕ feluri de producte ale lor: de *adițiune* și de *substitutiune.*

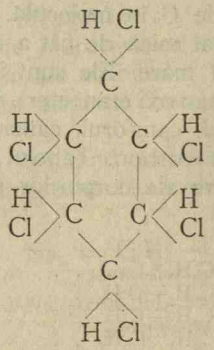
Produsele de adițiune se fac din cauză că moleculele acestor hidrocarbure aŭ câte 6 valențe disponibile prin cele treĭ legături duble dintre atomiĭ de carbon.

Ast-fel, supunênd benzenul la acțiunea cloruluĭ, sub influența razelor solare, se pot obține compușiĭ următorĭ:

$C_6 H_6 Cl_2$, $C_6 H_6 Cl_4$, $C_6 . H_6 Cl_6$.

Biclorura de benzen Tetraclorura de benzen Hexaclorura de benzen

Ultimul dintre aceste corpurĭ va avea ca formulă de constituție următórea:



Ciclohexan hexaclorat = Hexaclorură de benzen.

Putem avea producte de adițiune și cu hidrogenul, ast-fel se cunosc:

$C_6H_5(H_2)CH_3$, $C_6H_4(H_4)(CH_3)_2$ 1.3 , $C_6H_3(H_6)(CH_3)_3$ 1.3.5

Dihidrura metilbenzenuluĭ Tetrahidruraretadimetilbenzenuluĭ Haxahidro trimetilbenzen

Aceste corpurĭ aŭ fost obținute de *Baeyer* prin acțiunea iodureĭ de fosfoniŭ asupra toluenuluĭ, xilenuluĭ și mesitilenuluĭ la 350°.

Ast-fel grupul terpenelor și în special terebentenele nu sunt decât dihidrurĭ ale corpurilor isomere $C_{10} H_{14}$, carĭ sunt homologiĭ benzenuluĭ. Terebentena ordinară are ca formulă de constituție:

$$C_6 H_4 (H_2) \begin{matrix} C\ H_3 & 1. \\ C_3\ H_7 & 4. \end{matrix}$$

Dihidroparapropilmetilbenzen.

Produsele de substitutiune sunt de douĕ feluri, după cum se înlocuesce hidrogenul din radicalul benzenuluĭ saŭ hidrogenul din radicalul substituit.

1. Elementele halogene pot da nascere la amêndouĕ aceste feluri de producte, după condițiunile în care se face reacțiunea.

Dacă facem să lucreze clorul asupra lor în prezența ioduluĭ, substituirea se face în locul hidrogenuluĭ din radicalul benzenuluĭ.

$$C_6H_5-CH_3 + I\ Cl_3 = C_6\ H_4 \begin{matrix} Cl & 1. \\ CH_3 & 4. \end{matrix} + I\ Cl + H\ Cl$$

Metilbenzen paraclorat.

Clorul pus în contact cu vaporiĭ acestor hidrocarbure se substitue în locul hidrogenuluĭ din grupele substituite:

$$C_6H_5{-}CH_3 + Cl_2 = C_6H_5{-}CH_2.Cl + HCl.$$

Clorometilbenzen = Clorura de benzil (1)

2. Acidiĭ azotic și sulfuric, daŭ producte de substituire numaĭ în locul hidrogenuluĭ din radicalul benzenuluĭ, numite *derivați nitricĭ*.

$$C_6H_5 - CH_3 + AzO_3H = C_6H_4.(AzO_2).CH_3 + H_2O$$

Ortonitrometilbenzen

In acest mod s'aŭ putut obține derivați nitricĭ cu maĭ multe grupurĭ AzO_2 substitue în moleculă precum: $C_6H_3(AzO_2)_3$ trinitrobenzenul.

Cu SO_4H_2 se obțin *derivații sulfonicĭ*:

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_5{-}SO_2.OH + H_2O$$

Derivatul sulfonic al benzenuluĭ=acidul fenil-sulfonic

Dacă însă întrebuințăm anhidrida sulfurică obținem *sulfone*:

$$2C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5 - SO_2 - C_6H_5 + H_2O$$

Benzen sulfon benzen = Sulfona benzenuluĭ

Prin oxidanții descrișĭ la seria saturată, la care se maĭ adaogă și *clorura de cromil* ($CrOCl_2$), se pot obține corpurĭ fórte variate.

Benzenul nu dă producte definite prin oxidațiune; homologiĭ sĕĭ se oxidéză în grupurile substituite:

$$2C_6H_5{-}CH_3 + 3O_2 = 2C_6H_5{-}CO.OH + 2H_2O$$

Metil benzenoic = Acid benzoic

Acéstă oxidațiune se póte face asupra tuturor grupurilor substituite:

$$3C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + 9O_2 = 3C_6H_3\begin{cases}CO.OH\ 1.\\CO.OH\ 3.\\CO.OH\ 5.\end{cases} + 9H_2O$$

Trimetil benzen 1.3.5 (Mesitilena) — Trimetil benzenoic. (Acidul trimesic)

Orĭ-care ar fi radicalul substituit, el ne dă prin oxidațiune grupul—CO. OH, legat de benzen:

$$2C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 5O_2 = 2C_6H_4{-}CO.OH +$$

Propilbenzenul — Metil benzenoic = Acid benzoic

$$+ 2CH_3 - CO.OH + 2H_2O$$

Etanoic = Acid acetic.

Prin urmare hidrocarbura în acest caz este distrusă prin oxidațiune, catena substituită se rupe și rĕmâne un singur atom de C, legat de radicalul benzenic.

---

(1) Radicalul C_6H_5 se numesce *fenil*.
» $C_6H_5-CH_2$ se numesce *benzil*.

Benzenul = Ciclohexantrien

$C_6 H_6$

Istoricul. El a fost extras de *Faraday* din oleul ce rezultă din distilațiunea șisturilor bituminóse *(boghead)*. La 1833 *Mitscherlich* în Germania și *Pelligot* în Franța preparară benzenul prin distilațiunea benzoatului de calciŭ cu hidrat de calciŭ. El a fost găsit în gudrónele, ce rezultă din distilația cărbunilor de pământ de *Leigh* la 1842. Sinteza luĭ a fost făcută de *Berthelot* la 1865.

Starea naturală. Benzenul există în micĭ cantități în oleul mineral de la Burmah (Rangon, Siam) și chiar în oleul unuĭ pesce numit *Alosa Menhaden.*

Prepararea. Gudrónele, ce rezultă din distilația cărbunilor de pământ sunt distilate în aparate speciale, punêndu-se de o parte porțiunile ce distilă între 80° și 85°. Din aceste porțiunĭ se scóte prin o a doua distilație și cristalisație benzenul.

Productele primeĭ distilațiunĭ a gudronuluĭ, înainte de a fi distilate a doua óră, sunt tratate cu acid sulfuric diluat pentru a se depărta anilina, piridina, toluidina, etc. In urmă se tratéză cu Na OH pentru a se scóte fenoliĭ și apoĭ din noŭ cu acid sulfuric concentrat pentru a depărta óre-care hidrocarbure puțin stabile ca feniletenul, etc. Lichidul ast-fel purificat se distilă din noŭ și din porțiunea ce trece între 80° și 82° se scóte benzenul curat prin cristalizare la 0°.

Afară de sintezele descrise în partea generală s'a maĭ obținut benzenul prin distilația melatuluĭ de calciŭ cu hidrat de calciŭ, (Baeyer):

$$C_6\left(<\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}>Ca\right)_3 + 3Ca.(OH)_2 = 6C_6 H_6 + 6CO_3 Ca.$$

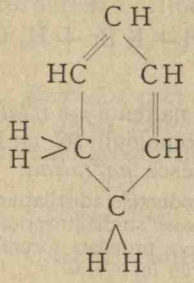
Melat de calciŭ=Hexametil hexaoat de Ca.

Proprietățĭ. Benzenul este un lichid mobil, incolor, cu miros plăcut, cu densitatea 0,85. El se topesce la +6° și fierbe la 80°,5. El absórbe razele ultraviolete; acéstă proprietate ne servesce pentru a descoperi urme de benzen în petroleurĭ. Apa 'l disolvă fórte cu greŭ, alcoolul și eterul 'l disolvă maĭ bine. El disolvă iodul, sulful, fosforul, cauciucul și camforul. Benzenul disolvă chinina și nu disolvă cinconina; din acéstă cauză se întrebuințéză la separarea acestor douĕ corpurĭ.

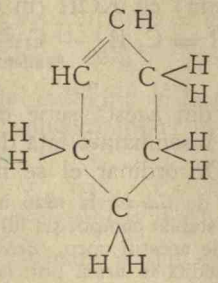
Aprins fiind, arde cu o flacără fuliginósă și vaporiĭ sĕĭ, arși în hidrogen, produc o lumină vie.

Clorul și bromul se combină direct cu benzenul dând producte de adițiune, iodul însă nu lucréză în aceste condițiunĭ. Berthelot, înferbântând benzenul la 260° în țevĭ închise, cu un volum de 100 de orĭ maĭ mare de acid iodhidric, l'a hidrogenat ast-fel în cât ultimul termen de hidrogenare a fost hexanul normal, ce a rezultat din ruperea cateneĭ închise.

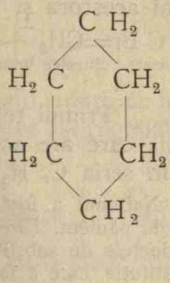
Corpurile obținnte prin acéstă hidrogenare sunt următórele:



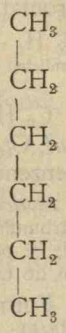
Ciclohexandien= Dihidrobenzen.



Ciclohexanien= Tetrahidrobenzen.



Ciclohexan= Hexahidrobenzen.



Hexan.

Benzenul încălțit la 400° într'o țévă închisă, perde o parte din hidrogenul sĕŭ și se transformă în *difenil*. $2C_6H_6 = C_6H_5—C_6H_5 + H_2$.

Prin oxidațiune cu permanganatul de potasiŭ, benzenul dă etandioicul (acid oxalic):

$$C_6H_6 + 6O_2 = 3 \begin{matrix} CO\ OH \\ | \\ CO\ OH \end{matrix}$$ (Etandioicul = ac. oxalic.)

Oxidat fiind cu $Mn\ O_2 + SO_4\ H_2$ ne dă acidĭ prin distrugerea unor molecule de benzen și prin alipirea grupuluĭ CO.OH format, la alte molecule, ast-fel:

$$4C_6H_6 + 15O_2 = 2C_6H_5—CO.OH + 10CO_2 + 6H_2O$$

Intrebuințarea. Benzenul și uniĭ dintre homologiĭ sĕĭ, ca metilbenzenul sunt fórte întrebuințațĭ ca materiĭ prime pentru prepararea corpurilor colorante.

Seria: Cn H2n—8. Aceste hidrocarbure se obțin alipind moleculelor de benzen hidrocarburele din seria Cn H2n—2, saŭ scoțênd 2H din moleculele hidrocarburelor Cn H2n—6.

$$C_6H_6 + \underset{\text{Etina}}{CH \equiv CH} = \underset{\text{Fenil eten = Stirolen.}}{C_6H_5 — CH = CH_2}$$

Acéstă reacțiune se face sub influența clorureĭ de aluminiŭ.

$$\underset{\text{Cloro etilbenzenul.}}{C_6H_5 — CH\,Cl — CH_3} + KOH = \underset{\text{Fenileten = Stirolen.}}{C_6H_5 — CH = CH_2} + KCl + H_2O$$

Reacțiunea se face cu KOH disolvată în alcool, la 180°.

Aceste hidrocarbure pot să se combine cu 2 atome de Br, dând compușiĭ de adițiune:

$$\underset{\text{Fenil propen 3 (Alilbenzenul)}}{C_6H_5—CH_2—CH=CH_2} + Br_2 = \underset{\text{Fenil 1 Propan di bromat 2. 3.}}{C_6H_5—CH_2—CHBr—CH_2Br}$$

Seria: Cn H2n—10. Aceste hidrocarbure se obțin deshidrogenând

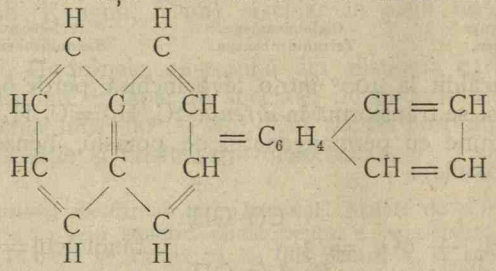
hidrocarburele $C_n H_{2n-8}$, ceea ce se face plecând de la derivații monobromați ai acestora și tratându-i cu KOH (în etanol):

$$\underset{\text{Fenileten bromat. (Stirolen bromat)}}{C_6 H_5 - C Br = CH_2} + KOH = \underset{\text{Feniletina}}{C_6 H_5 - C \equiv CH} + K Br + H_2 O,$$

$C_n H_{2n-12}$. Primul termen din acéstă serie este naftenul=*naftalenul*, $C_{10} H_8$ care are aceeași însemnătate față de homologii sĕi ca și benzenul în seria $C_n H_{2n-6}$. De ordinar el se numesce *naftalina*.

Istoricul. Naftenul a fost găsit de *Garden* la 1820 în productele distilațiunii cărbunilor de pământ. *Faraday* a stabilit compoziția luĭ. *Laurent* studiă proprietățile și productele de substituție ale acestuĭ corp. *Erlenmayer* propuse formula luĭ de constituție, care a fost dovedită în urmă prin lucrările luĭ *Græbe*.

Formula de constituție a naftenuluĭ este următórea:



Cu naftenul se pot obținea derivați de substituțiune, ca și cu benzenul, numĕrul isomerilor însă este cu mult maĭ mare. Ast-fel, pe când derivații monosubstituiți la benzen nu aŭ nicĭ un isomer, la naftalen, găsim doĭ isomerĭ, după cum substituirea se face în locul hidrogenuluĭ de la ceĭ 2 atomĭ de carbon de sus și de jos, saŭ de la ceĭ 4 atomĭ de C laterali. Se cunosc doĭ metilnaftenĭ $C_{10} H_7 (CH_3)$ și doĭ acizi naftenoicĭ: $C_{10} H_7 (CO.OH)$.

Prepararea. Naftenul se găsesce în gudrónele rezultate din distilația cărbunilor de pământ și se extrage lăsând să cristalizeze productele ce distilă între 180° și 220°. Aceste cristale se purifică prin sublimare.

Pentru acésta, naftenul se pune într'un vas de fer (fig. 193) d'asupra căruia se pune un con de hârtie și se încălzesce. Naftenul se subliméză în acest con.

Letmy a dovedit la 1878 că se obțin 35% naften trecând resturile din distilația păcureĭ de Baku (Rusia) printr'o țévă încălzită la roșu. Acéstă metodă este fórte importantă, fiind-că din gudrónele de la cărbunii de pământ nu se scóte de cât 5% — 10% naften.

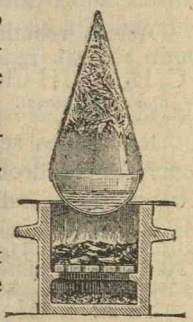


Fig. 193. Sublimarea naftenuluĭ

Sinteza naftenuluĭ a fost făcută de *Berthelot* trecând etina (acetilena) prin o țévă de porțelan înroșită.

$$5 C_2 H_2 = C_{10} H_8 + H_2.$$

Proprietăți. Naftenul este corp solid, cristalizat în lame romboidale cu aspect sidefos. El se topesce la 79° și fierbe la 218°. Densitatea luĭ este 1,158.

Naftenul se combină direct cu 2 saŭ 4 atomĭ de clor formând corpurile:

$$\underset{\text{Naftenul biclorat.}}{C_{10}H_8Cl_2} \qquad \underset{\text{Naftenul tetraclorat.}}{C_{10}H_8Cl_4}$$

Berthelot, prin acidul iodhidric, și *Baeyer*, prin iodura de fosfoniŭ, aŭ hidrogenat naftenul transformându'l în produse hidrogenate până la complecta saturațiune:

$$\underset{\text{Dihidronaftenul}}{C_{10}H_{10}} \qquad \underset{\text{Tetrahidronaftenul}}{C_{10}H_{12}} \qquad \underset{\text{Decahidronaftenul}}{C_{10}H_{18}} \qquad \underset{\text{Decanul.}}{C_{10}H_{22}}$$

Oxidând naftenul obținem acidul dimetil naftendioic=ftalic (orto):

$$2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \quad\ |\\ CH=CH\end{matrix}\right. + 9O_2 = 2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ \\ CO.OH\end{matrix}\right. + 4CO_2 + 2H_2O$$

Dimetilnaftendioic=acid ftalic.

ACADEMIA DE ARHITECTURA - BIBLIOTECA

Cu acidul azotic și sulfuric dă aceiașĭ derivațĭ ca și benzenul:

$$C_{10}H_8 + AzO_2OH = \underset{\text{Nitronaftenul.}}{C_{10}H_7(AzO_2)} + H_2O$$

$$C_{10}H_8 + SO_2(OH)_2 = \underset{\text{Derivatul sulfonic al naftenuluĭ}}{C_{10}H_7—SO_2OH} + H_2O.$$

Vaporiĭ de naften trecuțĭ prin o țévă înfierbîntată la roșu, se deshidrogenéză, dând *binaftilul*:

$$2C_{10}H_8 = \underset{\text{Binaftilul}}{C_{10}H_7—C_{10}H_7} + H_2.$$

Intre homologiĭ naftenuluĭ se cunosc:

$C_{10}H_7(CH_3)$ metilnaftenul	1	fierbe la	230^0
» »	2 se topesce la — 18^0	» »	243^0
$C_{10}H_6(CH_3)_2$ dimetilnaftenul	. . . . .	» »	263^0
$C_{10}H_7(C_2H_5)$ etilnaftenul	. . . . .	» »	253^0

Intrebuințarea. Naftenul se întrebuințéză pentru fabricarea unor materiĭ colorante și ca insecticid.

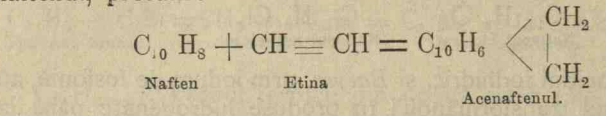
Seria: Cn H2n—14. Se cunosc în acéstă serie douĕ felurĭ de corpurĭ. Unele rezultă din reunirea radicalilor monovalențĭ din seria Cn H2n—6; s. e:

		se topesce la	și fierbe la
Bifenilul,	$C_6H_5—C_6H_5$	70^0	240^0
Bibenzilul=Difeniletan 1. 2.	$C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$ . . .	52^0	284^0
Difenilmetan=Fenilbenzilul	$C_6H_5—CH_2—C_6H_5$	26^0	261^0

Eĭ se prepară încălḑind derivațiĭ monocloricĭ aĭ hidrocarburelor din seria Cn H2n—6 cu Zn:

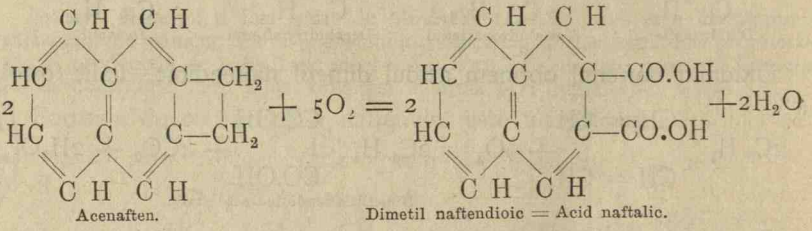
$$\underset{\text{Benzen monoclorat.}}{C_6H_5—Cl} + \underset{\text{Clorometil benzen= Clorura de benzil.}}{C_6H_5—CH_2Cl} + Zn = \underset{\text{Difenil metan.}}{C_6H_5—CH_2—C_6H_5} + ZnCl_2$$

Altele rezultă din unirea hidrocarburelor din seria Cn H2n—2 cu naftenul, precum:



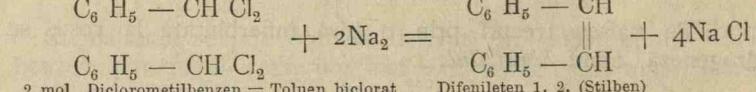
Naften — Etina — Acenaftenul.

Acest corp prin oxidațiune dă acidul naftalic (Dimetil naftendioic):

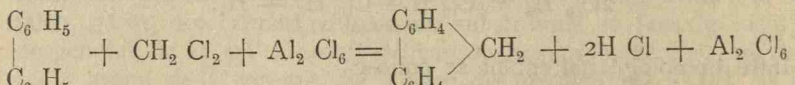


Acenaften. — Dimetil naftendioic = Acid naftalic.

Seria Cn H2n—16. In acéstă serie avem hidrocarbure formate prin deshidrogenarea celor din seria precedentă. Ele se prepară prin discompunerea unor derivați clorați din seriile precedente cu sodiŭ saŭ clorura de aluminiŭ:



2 mol. Diclorometilbenzen = Toluen biclorat — Difenileten 1. 2. (Stilben)

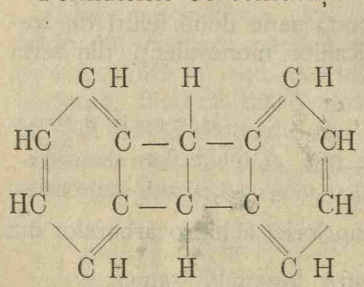


Bifenilul — Metanbiclorat — Fluorenul.

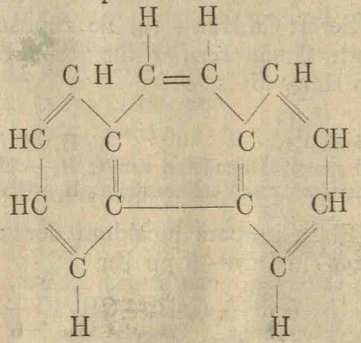
Difeniletenul 1. 2 e corp solid, fuzibil la 120°. Fluorenul e corp solid, fuzibil la 113° și fierbe la 295°.

Seria: Cn H2n—18. Capul acesteĭ serii este *antracenul* $C_{14}H_{10}$ care are doĭ isomerĭ: *fenantrenul* și *tolanul* (Difenil etinul).

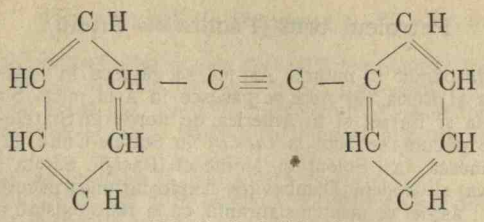
Formulelele de constituție ale acestor corpurĭ sunt următórele:



Antracenul



Fenantrenul



Difenil etinul (Tolanul)

Istoricul. Antracenul a fost descoperit de *Dumas* și *Laurent* la 1852 în gudrónele din distilația cărbunilor de pământ, unde se găsesce împreună cu fenantrenul. *Graebe* și *Lieberman* aŭ propus formula de constituție a antracenului și aŭ studiat derivații luĭ.

Prepararea. Antracenul și fenantrenul se isoléză prin cristalizărĭ fracționate din porțiunile de la distilația gudronuluĭ, carĭ trec între 300° și 400°.

Sinteza lor s'a făcut în modul următor:

1. $C_6H_5-CH \parallel C_6H_5-CBr + KOH + C_6H_5-C \parallel C_6H_5-C + KBr + H_2O$

Difenil 1. 2. eten bromat (Stilben monbromat). — Difenil etinul

2. $C_6H_5-CH=CH_2 + C_6H_6 = C_{14}H_{10} + 2H_2$

Fenil etenul (Stirolen) — Benzen — Antracen.

3. $C_6H_5-CH \parallel C_6H_5-CH = C_6H_4 \langle CH \parallel CH \rangle C_6H_4 + H_2$

Difenil 1. 2. eten (Stilben) — Fenantren

Sintezele: 2 și 3 s'aŭ făcut trecênd corpurile printr'un tub de porțelan încălțit la roșu.

Proprietățĭ. Antracenul cristaliséză în lame clinorombice, se topesce la 213° și fierbe la 360°. El este insolubil în benzen. Bromul și acidul azotic diluat nu'l atacă. Oxidat cu CrO_3, dă o chinonă :

$$2C_6H_4\langle CH \parallel CH \rangle C_6H_4 + 3O_2 = 2C_6H_4\langle CO \parallel CO \rangle C_6H_4 + 2H_2O$$

Antracen — Antrachinona.

Cu acidul sulfuric dă derivați sulfonicĭ.

Fenantrenul se topesce la 100° și ferbe la 340°. Cu clorul și bromul dă producte de substituție, iar cu acidiĭ: azotic și sulfuric dă derivați nitricĭ și sulfonicĭ.

Difenil etinul (tolanul), cristalizéză în prisme lungărețe, fuzibile la 60°. El atrage cu ușurință bromul, dând derivați bibromicĭ.

Întrebuințarea. Antracenul se întrebuințéză la prepararea unor materiĭ colorante și în special a *alizarineĭ.*

Petroleul brut (Păcura = Țițeiŭ).

El este fórte rĕspândit în natură. Ast-fel se găsesce în: Alsacia, Germania, Franța, România și Rusia; în Asia se găsesce în Asia mică, Siam și Persia; în Africa: în Algeria și Egipet și în America de nord: în Statele-Unite. Cele mai marĭ cantități de păcură se scot la *Oil-City* în Statele-Unite, la *Baku* în Rusia, iar în țara românéscă la: Solonț și Moinescĭ (Bacăŭ), Sărata și Tega (Buzĕŭ), Câmpina (Prahova) și Glodenĭ (Dâmbovița). Exploatațiunea păcureĭ din țéra nóstră este fórte veche; ast-fel se scie cu siguranță, că la 1640 existaŭ numeróse puțurĭ.

Proprietățĭ. Petroleul este lichid, de colóre brună negriciósă, cu reflecte verdui. De multe orĭ se găsesce și incolor saŭ puțin colorat în galben ca la Câmpenĭ (Bacăŭ) și Govora (R.-Vâlcii). Densitatea lui variază între 0,777 și 0,957. El este format din C și H și conține adese-orĭ urme de sulf. Petroleul este format dintr'un amestec de hidrocarbure din seria $C_n H_{2n+2}$ cu puține din seria $C_n H_{2n}$ (ciclice) și $C_n H_{2n-2}$ și $C_n H_{2n-6}$.

Prin destilație el se împarte în:

Oleurĭ ușóre	care	distilă	de	la	c°	până	la	150°
Oleurĭ pentru lămpĭ . . .	»	»	»	»	150°	»	»	300°
Oleurĭ grele	»	»	»	»	300°	»	»	400°

și resturĭ numite *zaț* saŭ *păcură*.

Oleurile ușóre se împart prin distilațiune în:

Eter de petrol	care	distilă	de	la	40°	până	la	70°
Gazolina	»	»	»	»	70°	»	»	90°
Benzina	»	»	»	»	80°	»	»	110°
Ligroina (esență minerală)	»	»	»	»	80°	»	»	120°
Terebentina artificială . .	«	»	»	»	120°	»	»	170°

Acestea sunt amestecurĭ de hidrocarbure saturate de la butan $C_4 H_{10}$ până la $C_{11} H_{24}$.

Eterul de petrol se întrebuințéză pentru a disolva resinele. *Gazolina* pentru fabricarea gazuluĭ de luminat artificial și pentru extragerea oleuluĭ de rapiță și alte oleurĭ vegetale.

Benzina se întrebuințéză pentru curățirea petelor și disolvarea cauciuculuĭ.

Esența minerală se întrebuințéză pentru luminat în lămpĭ speciale, iar terebentina artificială servesce la fabricarea văpselelor și lacurilor ordinare.

Oleul de lampă (fotogen, kerosen) trebue să fie incolor, să nu aibă miros displăcut și să nu se aprindă maĭ jos de + 25° C (Aparatul Abel Penschy) (1).

Oleurile grele se întrebuințéză la ungerea osiilor. Din el se scóte:

a) Vaselina, care e un corp móle, unsuros, incolor, cu densitatea 0,84 și se topesce la 35°. Ea se întrebuințéză în medicină ca antiseptic.

b) Parafina, care e corp solid, cu densitatea 0,87, se topesce între 45° și 65°. Ea este un amestec de hidrocarbure: $C_{24} H_{50}$ până la $C_{37} H_{56}$ și se întrebuințéză la fabricarea lumînărilor. Cu ea se falsifică céra de albine.

Păcurile nóstre sunt dintre cele maĭ avute în *oleŭ de lampă*, după cum se vede din alăturatul tabel:

Productele	Pensilvania	Galiția	România	Alsacia	Baku
Oleurĭ ușóre . .	10—20%	3— 6%	4— %	— %	5—10,60%
» de lampă .	60—75%	55—65%	60—70%	35—40%	32—53.5%
Resturĭ	5—10%	30—40%	25—35%	55—60%	36—60,%

(1) Pentru a vedea dacă un petroleŭ nu e primejdios, trebue cel puțin să nu se aprindă maĭ jos de 25° C, pus fiind în o céșcă de cafea négră — pe jumĕtate — în care se află un termometru și de care se apropie un chibrit. — Céșca se încălțesce până la 25° C, punênd-o în o céscă maĭ mare cu apă fĕrbinte.

Gazul de iluminat.

El a fost fabricat pentru întâia óra de *Philippe Lebon*, inginer francez, la 1785. In urmă, inginerul englez *Murdoch* (la 1792) indică procedeul practic pentrn iluminarea fabricelor cu acest gaz. La 1813 profesorul *Windsor* formă prima societate pentru iluminarea Londrei. Parisul s'a iluminat în parte cu gaz la 1820, iar Bucurescii la 1871.

Gazul de iluminat se produce în mai multe moduri:

1. Trecênd un curent de aer prin gazolină obținem un gaz de iluminat, cu o intensitate luminósă destul de mare.

2. Calcinând resturile de la distilația păcurei într'un cilindru de fer, se obține un gaz cu o putere liminătóre mare, care are avantagiul de a nu da SO_2 prin ardere. Acest gaz este fórte eftin și ar fi bine să se introducă în țara nóstră.

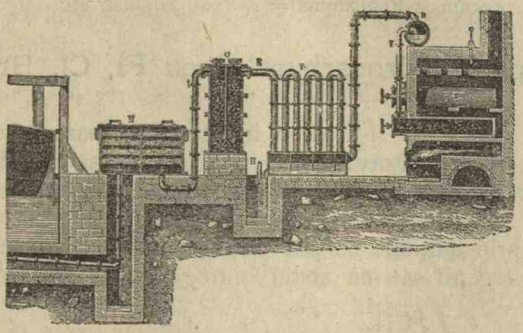


Fig. 194. Fabricarea gazului de iluminat din cărbuni de pământ.

3. Gazul preparat prin distilația cărbunilor. El se prepară calcinând cărbuni de pământ de cea mai bună calitate în cilindrele de gresă C (Fig. 194). In timpul calcinării lor gazul produs se ridică prin tubul T în vasul spălător B, umplut pe jumătate cu apă. Din acesta trece prin țevile D și ajunge în K. De aci se scobóră prin jumătatea din drépta a turnului O umplut cu coc, se ridică prin jumătatea din stânga a acestuia și ese prin I. In țevile D și turnul O gazul e curățit în mod fizic, prin faptul că el răcindu-se, productele volatile (apa, hidrocarbure lichide și solide, fenoli, etc.) duse cu dênsul, se condenséză și se adună în vasul E, de unde se culeg apele amoniacale și materiile gudronóse. Din I trece gazul în cutia M, ridicându-se prin camera L, și coborîndu-se prin L', de aicî se duce în gazometrul G. In M. el este curățit din nou pe cale chimică prin faptul că e silit să trécă prin nisce grătare suprapuse, deasupra cărora se pune rădătura de lemn amestecată cu Fe_2O_3. Hidrogenul sulfurat este reținut formând sulfura de fer. Tot aicî se depune și naftenul care, fiind fórte volatil scapă în parte la purificarea fizică.

Gazul de iluminat este un amestec compus din corpurile următóre:

Metan	CH_4	. . . . 35%	Hidrogen	. . . . .	40%
Etina	C_2H_2	. . . . urme	CO	. . . . .	7%
Etena	C_2H_4	. . . . 4%	Az	. . . . .	1%
Propena	C_3H_6	. . . . urme	H_2S	. . . . .	urme
Butena	C_4H_8	. . . . 2%	CO_2	. . . . .	urme
Hexena	C_6H_{12}	. . . . urme			
Benzen	C_6H_6	. . . . urme			

Apele amoniacale conțin:

Bicarbonat de amoniu, $C_2O_5(AzH_4)_2$
Sulfura de amoniu, $(AzH_4)_2S$
Clorura de amoniu. AzH_4Cl
Cianura de amoniu, $CAz.AzH_3$
Tioncianat de amoniu, $CAzS.AzH_4$

Gudrónele conțin:

Hidrocarburĭ

Solide		Lichide	
Naften	$C_{10} H_8$	Hexen	$C_6 H_{12}$
Acenaften	$C_{12} H_{10}$	Octen	$C_8 H_{16}$
Fluoren	$C_{13} H_{10}$	Benzen	$C_6 H_6$
Antracen	$C_{14} H_{10}$	Metil benzen=Toluen	$C_7 H_8$
Fenantren	» »	Dimetil benzen 1. 3=Xilen (meta)	$C_8 H_{10}$
Metilantracen	$C_{15} H_{12}$	Trimetil benzen=Cumen ($_{s}^{1}{}^{1}{}^{2}{}^{3}{}^{4}{}^{5}$)	$C_9 H_{12}$
Reten	$C_{16} H_{12}$	Propil metil benzen 1. 4 =Cimen	$C_{10} H_{14}$
Chrisen	$C_{18} H_{12}$		

Afară de aceste hidrocarbure se maĭ găsesce *fenol* $C_6 H_5 OH$ dimpreună cu homologiĭ sĕĭ precum și Fenilamină = *anilină, piridină*, etc.

Compușiĭ hidrocarburelor cu Fl, Cl, Br și I.

Compușiĭ cu Cl, Br și I aŭ o însemnătate mare în chimia organică pentru că cu ajutorul lor se pot face numeróse sinteze.

Eĭ se pot prepara în douĕ moduri: *prin adițiune* și prin *substituțiune.*

Derivațiĭ prin adițiune se pot obține tratând hidrocarburele nesaturate cu halogeniĭ saŭ cu acidiĭ hidrogenați aĭ acestora:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + H\ Cl = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2\ Cl \end{matrix}$$

Eten — Etanul monoclorat=clorura de etil.

$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 4\ Br = \begin{matrix} CH\ Br_2 \\ | \\ CH\ Br_2 \end{matrix}$$

Etina — Etanul tetrabromat 1. 1. 2. 2.

$$C_6 H_6 + 6Cl = C_6 H_6 Cl_6$$

Benzen — Ciclohexan hexaclorat = Hexaclorura de benzen.

Se pot face chiar derivați de felul următor:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} I \\ | \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\ I \\ | \\ CH_2\ Cl \end{matrix}$$

Eten — Etan cloro-iodat 1. 2.

Prin ajutorul acestor derivați se pot obține derivațiĭ cu halogenĭ aĭ corpurilor nesaturate:

$$\begin{matrix} CH_2\ Cl \\ | \\ CH_2\ Cl \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH\ Cl \end{matrix} + K\ Cl + H_2 O$$

Etan biclorat 1. 2 — Etena monoclorată.

$$C_6 H_6 Cl_6 + 3KOH = C_6 H_3 Cl_3\ (1.\ 2.\ 4) + 3K\ Cl + 3H_2 O$$

Ciclohexan hexaclorat — Benzenul triclorat.

Derivații prin substituțiune se obțin prin metodele următóre:

1. Făcênd să lucreze halogenii asupra hidrocarburelor saturate, mai ales sub influența radelor solare.

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3\,Cl + HCl.$$

Metan monoclorat = Clorura de metil.

Acéstă substituire se póte face până la înlocuirea complectă a hidrogenului:

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl.$$

Metan tetraclorat.

2. Făcênd să lucreze clorul asupra vaporilor hidrocarburelor homologe benzenului:

$$C_6H_5—CH_3 + Cl_2 = C_6H_5—CH_2\,Cl + HCl.$$

Clorometil benzen = Clorura de benzil.

3. Trecênd un curent de clor în hidrocarburele ciclice de la seria Cn H2n—6 înainte, în prezența ioduluĭ, stibiuluĭ, staniuluĭ și clorureĭ de aluminiŭ, substituirea clorului se face numaĭ în locul hidrogenuluĭ din catena închisă. Acéstă reacțiune se bazéză pe producțiunea corpurilor: I Cl_3, Sn Cl_4, Sb Cl_5, etc., care descompunêndu-se cu ușurință în I Cl, Sn Cl_2, Sb Cl_3, pun în libertate câte o moleculă de clor, care în stare născêndă înlocuesce hidrogenul:

$$C_6H_5—CH_3 + I\,Cl_3 = C_6\,H_4\,Cl—CH_3 + HCl + I\,Cl.$$

3. Se maĭ obțin producte de substituțiune tratând óre-carĭ derivațĭ oxigenațĭ aĭ hidrocarburelor cu HCl saŭ Ph Cl_5:

$$C_2\,H_5.OH + HCl = C_2\,H_5\,Cl + H_2O$$

Etanol=Alcool etilic. Etan monoclorat=Clorura de etil.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + Ph\,Cl_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + Ph\,O\,Cl_3$$

Oxiclorura de fosfor.

Propanon = Acetona. Propan diclorat 2.

Orĭ-care ar fi mijlocul de cloturațiune se nasc adese-orĭ isomerĭ carĭ, pentru a fi deosebițĭ, se numesc în modul următor:

La hidrocarburele ciclice 'ĭ numim ca și pe ceĭ-l'alțĭ isomerĭ prin pozițiune. Vom numi d. ex.:

$C_6\,H_4\,Cl_2$ 1.2 Benzen orto-diclorat. $C_6\,H_4\,Cl_2$ 1.3 Benzen meta-diclorat. $C_6\,H_4\,Cl_2$ 1.4 Benzen para-diclorat.

La hidrocarburele aciclice se numesc după numĕrul atomuluĭ de C la care este legat halogenul, pe care 'l însemnăm în modul următor:

1. CH_2 Cl	1. CH_3	1. CH_2 Cl
2. CH_2	2. CH Cl	2. CH Cl
3. CH_3	3. CH_3	3. CH_3
Propanul clorat 1.	Propanul clorat 2.	Propanul biclorat 1. 2.

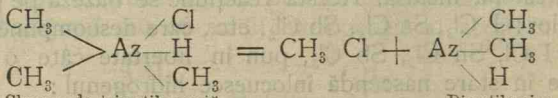
Derivații monosubstituiți ca: CH_3 Cl, C_2 H_5 I, C_6 H_5 Br, etc. se mai numesc și *eteri simpli* sau *eteri haloidi*, din cauză că ei se formează când tratăm hidrații hidrocarburelor (alcolii și fenolii) cu acizi hidrogenați ai halogenilor.

Printre aceste corpuri mai întrebuințate sunt următórele:

Metanul monoclorat (Clorura de metil), CH_3 Cl, a fost preparat de *Dumas* și *Pelligot*. El se poate obține tratând metanolul (alcoolul metilic) cu acid sulfuric în prezența clorurei de sodiu:

$$CH_3\ OH + Na\ Cl + SO_4\ H_2 = CH_3\ Cl + SO_4\ HNa + H_2O.$$

In cantități mari se prepară discompunênd prin căldură clorura de trimetil-amoniu, ce rămâne la preparația zacharului din sfecle.



Clorura de trimetilamoniu — Dimetilamina = Dimetilamoniac.

Metanul monoclorat e corp gazos la temperatura ordinară, cu odóre eterată. Lichefăcut fierbe la —23°,7. Evaporat brusc scade temperatura sub —40°. Cu ajutorul lui putem să solidificăm mercuriul. Pentru scopul acesta punem mercuriu în tubul B (fig. 195) care e cufundat într'un vas cu metan monoclorat A.

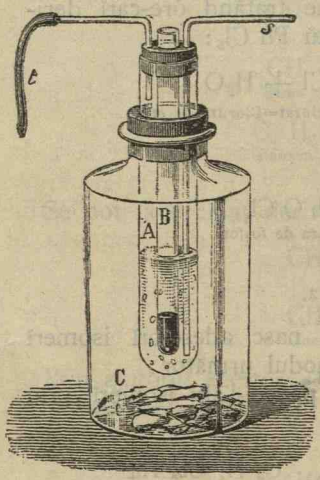


Fig. 195. Solidificarea mercuriului prin CH_3 Cl.

Evaporațiunea se face printr'un curent de aer, ce intră prin S și ese prin T. Vasul A e introdus în sticla C, în care s'a pus clorură de calciu anhidră pentru a usca aerul din ea și a împedica astfel condensarea vaporilor de apă pe suprafața vasului A.

Metanul monoclorat se întrebuințéză ca rĕcitor în laboratórele de chimie și în medicină ca anestezic.

Etanul monoiodat (Iodura de etil), C_2 H_5 I, se prepară tratând etanolul (alcoolul etilic) cu acid iodhidric. Pentru acésta se încălzesce într'un balon de sticlă A (fig. 196) etanol cu iod și fosfor roșu. Pentru ca etanolul și etanul monoiodat să nu se piardă

se termină balonul printr'un vas lungăreț B și printr'un răcitor C. Ast-fel vaporii lor sunt răciți și se întorc în balonul A.

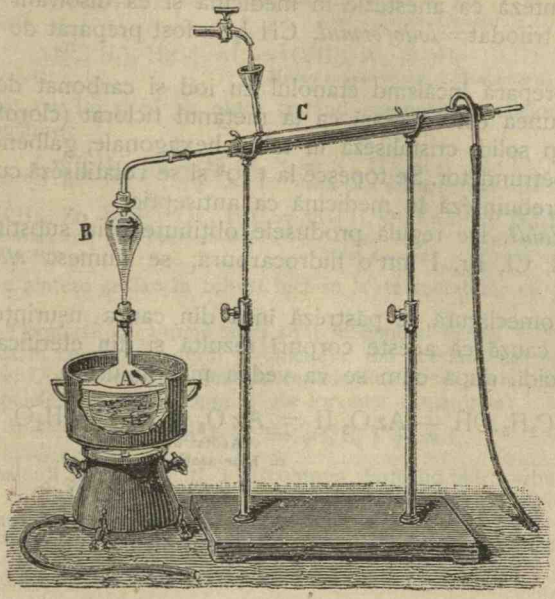


Fig. 196. Prepararea etanului monoiodat.

Reacțiunea se petrece în modul următor:

$$3C_2H_5OH + PhI_3 = 3C_2H_5I + Ph(OH)_3$$

Etanul monoiodat e corp lichid, ferbe la 72° și e aprópe de două ori mai dens de cât apa.

Metanul triclorat = *Cloroformul*, $CHCl_3$, a fost preparat la 1832 de *Soubeiran* în Franța, *Liebig* în Germania și *Guthrie* în America. El se prepară în cantități mari tratând etanolul cu clorohidratul de calciŭ (Cl—Ca—OH) și hidratul de calciŭ la 80°. Reacțiunea se petrece în modul următor:

a) $$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 4\,Cl_2 = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} + 5HCl.$$

Etanal triclorat
(aldehidă triclorată = cloral).

b) $$2\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH.O \end{matrix} + Ca(OH)_2 = 2CHCl_3 + \begin{matrix} H\text{-}CO.O \\ \\ H\text{-}CO.O \end{matrix}\!\!>\!Ca.$$

Metancat de Ca = Formiat de calciŭ.

Cloroformul e corp lichid, cu miros aromatic plăcut și cu gust

dulce. Densitatea lui este 1,5. El se topesce la—83°5 și fierbe la 61°,2. In apă se disolvă fórte puțin, mai bine se disolvă în etanol și eter. Se întrebuințéză ca anestezic în medicină și ca disolvant în chimie.

Metanul triiodat=*Iodoformul*, $CH I_3$, a fost preparat de *Serullas* la 1824.

Ele se prepară încălzind etanolul cu iod și carbonat de sodiŭ la 80°. Reacțiunea este aceeași ca la metanul ticlorat (cloroform).

El e corp solid, cristaliséză în table hexagonale, galbene ca sulful, cu miros pětrunděтor. Se topesce la 119° și se volatiliséză cu înlesnire.

El se întrebuințéză în medicină ca antiseptic.

Eterĭ haloidĭ. De regulă produsele obținute prin substituirea unuĭ atom de Fl, Cl, Br, I într'o hidrocarbură, se numesc *eterĭ simplĭ* saŭ *haloidĭ.*

Acéstă nomeclatură se păstréză încă din cauza ușurinței în vorbire și din cauză că aceste corpurĭ rezultă și din eterificarea alcoolilor prin acidĭ, după cum se va vedea mai în urmă.

$$C_2H_5.OH + Az O_3 H = Az O_3 (C_2 H_5) + H_2O$$
Azotat de etil
= Eter azotic al etanoluluĭ.

$$C_2 H_5.OH + H Cl = C_2 H_5 Cl + H_2 O$$
Etan monoclorat (clorura de etil)
= Eterul clorhidric al alcooluluĭ.

Compușiĭ organometalicĭ.

Se cunosc numeróse combinațiunĭ ale radicalilor monovalenți cu elementele din grupul al III-lea, numite compușĭ *organo-metalicĭ*, d. e.

C_2H_5 K = Etanul potasic (etilura de potasiŭ saŭ potasiŭ etilul)
$(C H_3)_2$ Zn = Dimetan zinc (metilura de zinc saŭ zinc metilul)
$(C_2H_5)_6$ Al_2 = Hexaetan dialuminiŭ (etilura de aluminiŭ saŭ aluminiu etilul)
$(C_2H_5)_4$ Pb = Tetraetan plumb (etilura de plumb saŭ plumb etilul)

Tot în acéstă grupă se așéză de obiceiŭ și unele combinațiunĭ ale metaloidilor cu aceiașĭ radicalĭ, precum:

C_2H_5 Bi = Etan bismut (monoetilura de bismut saŭ bismut-monoetilul)
$(C_2H_5)_2$ Sn = Dietan staniŭ (etilura de staniŭ saŭ standietilul)
$(C_2H_5)_3$ Bo = Trietan bor (etilura de bor saŭ boretilul)
$(C H_3)_4$ Si = Tetrametan siliciŭ (metilura de siliciŭ saŭ siliciŭ metilul)

Aceste corpurĭ aŭ fost studiate în special de *Cahours* în Franța și *Frankland* în Anglia (1849).

Preparația. Ele se prepară prin următórele metode:

1. Tratând eterĭ haloidĭ cu metale ca: Zn, Pb, Hg, Sn, etc.

$$2CH_3 I + 2Zn = (CH_3)_2 Zn + Zn I_2$$
Dimetan zinc

2. Compușiĭ cu Na, K, Al se obțin tratând compușiĭ organometalicĭ aĭ metalelor de la 1 (Zn, Pb, Hg, Sn) cu aceste metale:

$$(C_2H_5)_2\,Zn + Na_2 = 2C_2H_5\,Na + Zn$$
Etan sodic (Sodiumetilul)

$$3(C_2H_5)_2\,Hg + Al_2 = (C_2H_5)_6\,Al_2 + 3Hg$$
Hexaetandialuminiŭ (Etil aluminiŭ)

3. Compușiĭ cu Bo și Si se obțin tratând compușiĭ metalelor de la 1, cu corpurile următóre:

a) $$2(C_2H_5)_2\,Zn + Si\,Cl_4 = (C_2H_5)_4\,Si + 2Zn\,Cl_2$$
Tetra etan siliciŭ (Siliciŭ etilul)

b) $$3(CH_3)_2\,Zn + 2Bo\,(OC_2H_5)_3 = 3(C_2H_5O)_2\,Zn + 2(CH_3)_3Bo$$
Dimetan zinc (Zincetilul.) — Borat de etil. — Dietoxi zinc (Etilat de zinc.) — Trimetil bor (Boretilul.)

Tóte aceste sinteze se fac în tuburĭ închise la temperaturĭ, ce variază între 120°—200°.

Proprietățĭ. Compușiĭ organome talicĭ sunt în general lichidĭ și fórte instabilĭ Eĭ se alteréză în contact cu aerul și umeḑéla, din acéstă causă se păstréză în tuburĭ închise. Uniĭ se oxidéză atât de repede în cât se aprind în contact cu aerul. Principalele proprietățĭ chimice ale lor sunt următórele:

1. $$(C_2H_5)_4\,Sn + 4I_2 = 4C_2H_5\,I + Sn\,I_4.$$

2. Acizĭ haloidĭ saŭ oxigenațĭ ĭ discompun, formând hidrocarbure:

a) $(C_2H_5)_4\,Sn + 4H\,Cl = 4C_2H_6 + Sn\,Cl_4$
b) $(C_2H_5)_2\,Hg + SO_4H_2 = 2C_2H_6 + SO_4\,Hg.$

3. Apa ĭ discompune în acelașĭ mod:

$$(C_2H_5)_2\,Zn + 2H_2O = 2C_2H_6 + Zn\,(OH)_2.$$

Hidrațiĭ hidrocarburelor (Alcooliĭ și fenoliĭ)

Radicaliĭ mono saŭ polivalențĭ aĭ hidrocarburelor pot să fie saturațĭ cu unul saŭ maĭ mulțĭ oxidrilĭ pentru a da nascere la *hidrațĭ*. Numele lor se formézĕ, terminând numele hidrocarburei prin sufixul *ol* odată, saŭ de maĭ multe orĭ. S. E. Metan-ol, Etan-ol, Etan-di-ol, Propan-tri-ol, etc. Aceștĭ hidrațĭ, considerațĭ din punctul de vedere al funcțiunariĭ lor, pot fi comparațĭ cu hidrațiĭ metalelor. Ast-fel:

$$K.OH + AzO_2.OH = AzO_2.OK + H_2O$$
$$CH_3.OH + AzO_2.OH = AzO_2.O(CH_3) + H_2O$$

Intocmaĭ ca aceștia, prin deshidratare pot să formeze oxidĭ d. e:

$$\begin{matrix} Ag.O|H| \\ Ag.|O\,H| \end{matrix} = \begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\!\!>O + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_2H_5.O|H| \\ C_2H_5.|O\,H| \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O + H_2O$$

Hidrațiĭ se împart în două grupe maĭ:

1. *Alcoliĭ* sunt hidrațiĭ hidrocarburelor aciclice.
2. *Fenoliĭ* sunt hidrațiĭ hidrocarburelor ciclice.

Alcoolii.

Istoricul. Acéstă funcțiune a fost cunoscută la 1836 de *Dumas* și *Peligot*, studiind spirtul de lemne (metanol). *Würtz* înainte de 1860 separă alcoolii propriŭ dișĭ de isoalcoolĭ și pseudoalcoolĭ. *Berthelot* între 1857 și 1860 separă alcoolii de fenolĭ. *Kolbe* împărți alcoolii monoacidĭ în *primarĭ*, *secundarĭ* și *terțiarĭ*. *Buttlerow* contribui la acéstă clasificație, descoperind un alcool *terțiar*.

Berthelot și cu deosebire *Würtz* și *Friedel* contribuiră la crearea alcoolilor poliacidĭ.

Clasificarea alcoolilor. Alcoolii se împart în diferite grupe în raport cu numĕrul oxidrililor ce aŭ în moleculă și după locul pe care 'l ocupă aceștia.

Numĕrul oxidrililor în molecula unuĭ alcool este variabil; ast-fel avem:

$$CH_3OH, \quad C_2H_4(OH)_2, \quad C_3O_5(OH)_3 \ . \ . \ C_7H_9(OH)_7$$

Eĭ se numesc întocmaĭ ca bazele. Când alcoolul are un singur oxidril, el este: *monoacid*, când are doĭ: *biacid*, cu 3 *triacid*, etc. Acéstă numire se bazéză pe proprietatea ce o aŭ de a putea forma cu acidiĭ monobazicĭ, compușĭ în care radicalul acestora să se găséscă de atâtea orĭ, câțĭ oxidrilĭ are alcoolul, d. e.:

Alcool monoacid: $CH_3.OH + AzO_2.OH = CH_3\,O\,Az\,O_2 + H_2O.$
Metanol (alcool metilic). — Metan nitrat (azotat de metil).

Alcool biacid: $C_2H_4\langle^{OH}_{OH} + 2Az\,O_2.OH = C_2H_4\langle^{O\,Az\,O_2}_{O\,Az\,O_2}$
Etandiol 1. 2. (glicol). — Etandiol dinitrat 1. 2. = Azotat de etilenă (glicol diazotic).

Alcool hexaacid: $C_6H_8(OH)_6 + 6Az\,O_2.OH = C_6H_8(O.Az\,O_2)_6$
Hexan hexol (manita). — Hexan hexol hexanitrat (Manita hexaazotică.)

Este fórte important a se sci din punctul de vedere al isomerilor și al derivaților ce se pot obține, locul pe care oxidrilul îl ocupă în moleculă.

Orĭ-cât de complicată ar fi molecula hidrocarbureĭ, oxidrilul nu póte ocupa de cât treĭ pozițiunĭ. El póte să fie substituit în locul unuĭ atom de H de la următórele treĭ grupurĭ carĭ formézĕ hidrocarburele lineare saŭ arborescente:

$$\overset{|}{C}H_3 \qquad \overset{|}{C}H_2 \qquad \text{și} \qquad -\overset{|}{C}H,$$

dând nascere la următórele substituțiunĭ:

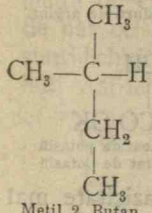
$$\overset{|}{C}H_2.OH, \qquad \overset{|}{C}H.OH \qquad \text{și} \qquad -\overset{|}{C}.OH.$$

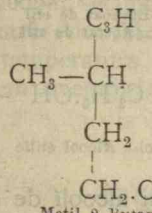
Presența acestor grupurĭ în moleculă ne indică treĭ alcoolĭ diferiți

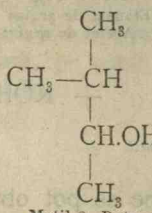
Aceia în care se găsesce grupul —CH_2.OH se numesc *alcooli primari*.
» » » » » » =CH.OH » » *alcooli secundari*.
» » » » » » ≡C. OH » » *alcooli terțiari*.

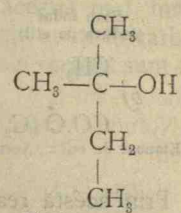
Alcoolii secundari se mai numeaŭ și *iso*-alcooli.

Ast-fel pentanul arborescent, presentându-ne în molecula sa tóte aceste trei grupuri, ne póte servi pentru a arăta aceste trei feluri de isomeri:


Metil 2. Butan (pentan nenormal)


Metil 2 Butanol 4 (alcool pentilic primar)

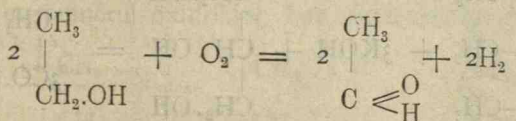

Metil 2. Butanol 3. (alcool pentilic secundar).


Metil 2. Butanol 2. (alcool pentilic terțiar)

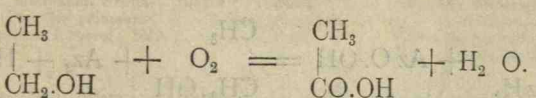
Aceste trei varietăți de alcooli diferă nu numai prin constantele fizice (temperatura topirei și a ferberei, solubilitatea, densitatea, etc.), dar și prin proprietățile lor chimice.

Alcoolii primari daŭ prin oxidațiune două feluri de corpuri:

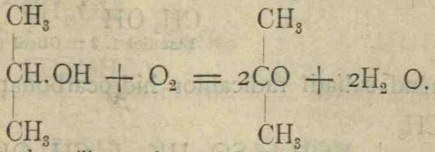
1. Deshidrogenându-i prin oxigen obținem *aldehide* (*al*cohol *de-hid*rogenatum).


Etanol = Alcool etilic. Etanal = Aldehida etilică.

Inlocuind 2H prin O obținem *acidii*:


Etanol = Alcool etilic. Etanoic = Acid acetic.

2. *Alcoolii secundari* daŭ, deshidrogenându-se (prin oxidațiune) un singur fel de corpuri, numite *cetone*:


Propanol 2. = Alcool propilic secundar. Propanon = Cetonă propanului (acetona)

3. *Alcoolii terțiari* nu daŭ nicĭ aldehide, nicĭ cetone, nicĭ acidĭ, ci se discompun prin oxidațiune.

Sinteza alcoolilor. Sunt numeróse procedeele, prin care se póte face sinteza alcoolilor. Principalele sunt următórele:

1. Inlocuind halogenii substituiți în molecula hidrocarburelor prin oxidrilĭ *(Berthelot* și *Würtz* 1854—1856) Reacțiunea se face în modul următor:

a) $C_2H_5I + \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O\,Ag\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O\,(C_2H_5)\end{matrix} + AgI$

Etan iodat (Iodura de etil) — Etanoat de argint = Acetat de argint — Etanoat de etil = Acetat de etil — Iodura de argint.

b) $\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O\,(C_2H_5)\end{matrix} + KOH = C_2H_5.OH + \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OK\end{matrix}$

Etanoat de etil = Acetat de etil — Etanol = Alcool etilic — Etanoat de potasiŭ = Acetat de potasiŭ

Prin acéstă reacțiune se pot obține și alcoolĭ de o bazicitate mai mare:

a) $\begin{matrix}CH_2.Cl\\|\\CH.Cl\\|\\CH_2.Cl\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\|\\3CO.OAg\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.O.CO-CH_3\\|\\CH.O.CO-CH_3\\|\\CH_2.O.CO-CH_3\end{matrix} + 3AgCl$

Propanul triclorat 1. 2. 3. — Propantriol triacetic = acetat de propenil.

b) $\begin{matrix}CH_2.O.CO-CH_3\\|\\CH.O.CO-CH_3\\|\\CH_2.O.CO-CH_3\end{matrix} + 3KOH + \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\|\\3CO.OK\end{matrix}$

Propantriol 1. 2. 3 = Glicerina (alcool triacid).

2. Inlocuind grupul AzH_2 de la aminele hidrocarburelor, prin OH *(Linneman):*

$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2.AzH_2\end{matrix} + AzO.OH = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + Az_2 + H_2O$

Etilamina. — Acid azotos. — Etanol

Tot asemenea și în cazul următor:

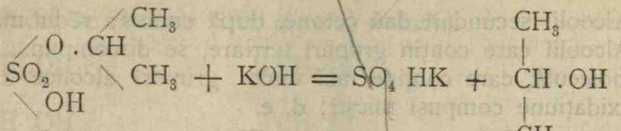
$\begin{matrix}CH_2.AzH_2\\|\\CH_2.AzH_2\end{matrix} + 2AzO.OH = \begin{matrix}CH_2\,OH\\|\\CH_2\,OH\end{matrix} + 2Az_2 + 2H_2O.$

Eten diamina — Etandiol 1. 2 = Glicol (alcool diacid)

3. Discompunênd sulfații radicalilor hidrocarbonați prin KOH:

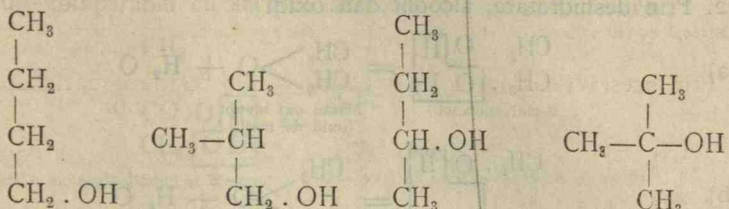
$\begin{matrix}O.CH_3\\SO_2\\OH\end{matrix} + KOH = SO_4HK + CH_3OH$

ulfatul acid de metil. — Metanol = Alcool metilic.



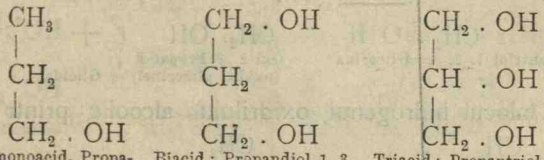
Sulfat acid de popril. 2. — Propanól 2 = Alcool isopropilic saŭ propilic secundar.

Proprietăți generale. Alcoolii primarĭ aŭ temperatura fierberiĭ maĭ înaltă de cât alcoolii secundarĭ corespundĕtorĭ, și aceștia maĭ înaltă de cât ceĭ terțiarĭ. Alcoolii primarĭ și secundarĭ puțin avuți în carbon sunt lichidĭ la temperatura ordinară, pe când alcoolii terțiarĭ sunt solidĭ. Ast-fel avem exemplele următóre:



Temperatura ferbereĭ 116°,4. Butanol (Alcool butilic primar linear.) — 108°,4 Metil 2 Propanol 1 (Alcool butilic primar nenormal.) — 97° Butanol 2 (Alcool butilic secundar.) — 84°(fuzibil + 29°.) Metil 2 Propanol 2 (Alcool butilic terțiar.)

In genere, temperatura de fuziune și ferbere a alcoolilor poliacidĭ cresce cu numĕrul oxidrililor. Iată un exemplu:

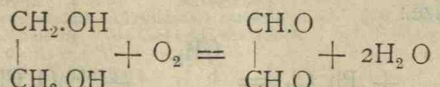


Alcool: monoacid. Propanol 1—(Propilic primar). Temperatura ferbereĭ: 102°. — Biacid: Propandiol 1. 3. (Glicol propilic) 216°. — Triacid: Propantriol 1. 2. 3 (Glicerina) 290°,4 (la presiune de 756^{mm},5) fuzibilă + 17°.

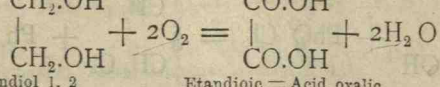
Proprietățile chimice principale sunt următórele:

1. Prin oxidațiune grupurile alcoolice, orĭ cât de numeróse ar fi într'o moleculă, daŭ nascere la compușii următorĭ:

a) Alcoolii primarĭ daŭ aldehide și acidĭ, precum:



Etandiol 1. 2. = Glicol — Etandial = Aldehida acidului Oxalic = glioxal



Etandiol 1. 2 — Etandioic = Acid oxalic

b) Alcoolii secundari dau cetone, după cum s'a vĕdut mai sus.

c) Alcoolii care conțin grupuri terțiare, se discompun.

O moleculă, care conține mai multe grupuri alcolice diferite, dă prin oxidațiune compuși micști; d. e.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2O_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H_2O$$

Propandiol 1. 2. Alcool primar și secundar al propanului (hemiisoglicol) — Propanonoic Acid piruvic (cetonă și acid)

2. Prin deshidratare, alcoolii dau oxidi:

a) $\begin{array}{l} CH_3 . O\boxed{H} \\ CH_3 . \boxed{O\ H} \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>O + H_2O$

2 mol. metanol — Metan oxi metan (oxid de metil)

b) $\begin{array}{l} CH_2 . O\boxed{H} \\ | \\ CH_2 . \boxed{O\ H} \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>O + H_2O$

Etandiol 1. 2. = Glicol — Oxi etan 1. 2. (Oxid de etilenă).

c) $\begin{array}{l} CH_2 . O\boxed{H} \\ | \\ CH . \boxed{O\ H} \\ | \\ CH_2 . O\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 . OH \end{array}\!\!>O + H_2O$

Propantriol 1. 2. 3. = Glicerina — Oxi 2. 3 Propanol (oxidul glicerinei) = Glicida

3. Putem înlocui hidrogenul oxidriluluĭ alcoolic printr'un metal:

$$2\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\ OH \end{array} + K_2 = 2\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 . OK \end{array} + H_2.$$

Etanol = Alcool etilic. — Etanol potasic (Alcool mono-potasic) = Etilatul de potasiu.

4. Oxidrilul alcoolic, ori care ar fi grupul din care face parte, póte să fie înlocuit prin Cl, Br saŭ I, cu ajutorul derivaților cloraţi, bromați saŭ iodați ai fosforuluĭ. Reacțiunea se petrece în următórele două faze:

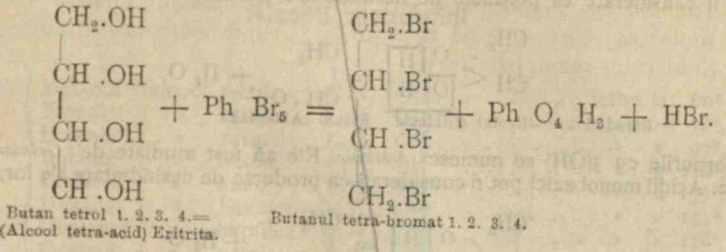
a) $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Ph\ Cl_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\ Cl \end{array} + PhO\ Cl_3 + HCl.$

Etan clorat = Clorura de etil. — Oxiclorura de fosfor.

b) $3\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\ OH \end{array} + PhO\ Cl_3 = 3\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\ Cl \end{array} + Ph\ O_4\ H_3.$

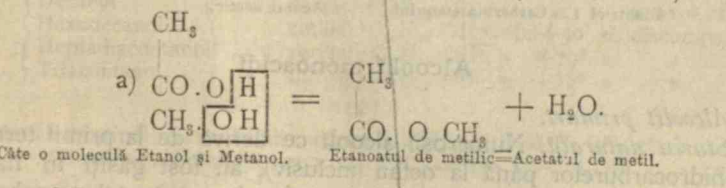
Acid fosforic.

Același lucru se petrece și la alcoolii poliacizi:

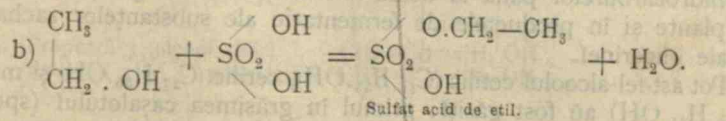


Butan tetrol 1. 2. 3. 4.= (Alcool tetra-acid) Eritrita. — Butanul tetra-bromat 1. 2. 3. 4.

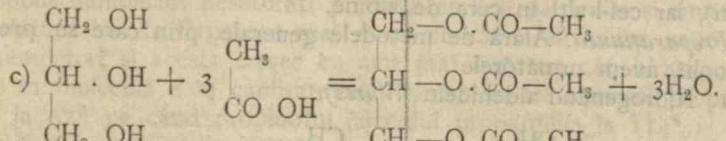
5. Acizii organici și acizii neorganici oxigenați dau cu alcoolii compuși comparabili cu sărurile minerale, numiți *eteri compuși*:



Câte o moleculă Etanol și Metanol. — Etanoatul de metilic = Acetatul de metil.

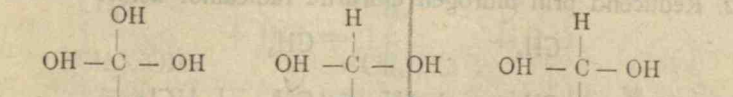


Sulfat acid de etil.



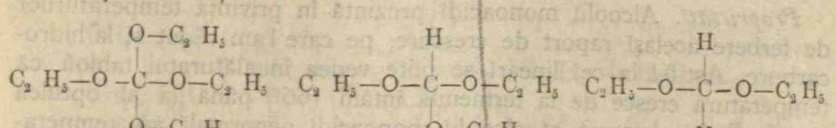
Propan triol 1. 2. 3. = Glicerină — Etanoic = Acid acetic. — Propantriol triacetic. = Triacetina glicerinei.

Afară de alcoolii poliacizi indicați mai sus, există, de și nu în stare liberă, alcooli în cari oxidrilii sunt legați la același atom de carbon. Numeroși derivați ai acestora sunt cunoscuți cu siguranță. Ei aparțin la grupurile următóre:



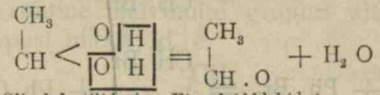
Metantetrol (Tetrahidratul carbonului) = Acidul carbonic *tip*. — Metantriol (Trihidratul carbonului) = Carberina metanului. — Metandiol (Dihidratul carbonului) = Glicolul metanului.

Iată câți-va derivați ai acestora:



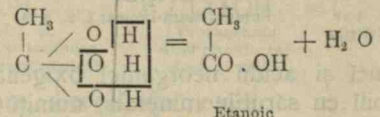
Ortocarbonatul de etil (Hoffmann) = Tetraetoximetan — Eterul carberinei metanului (Kay) = Trietoximetan. — Etilalul (Baeyer) Dietoximetan.

Corpurile cu 2(OH) pot fi considerate ca nisce glicolĭ particularĭ. Aldehidele pot fi considerate ca producte de deshidratare ale acestora, d. e.



Etandiol 1 = Glicolul etilidenic. Etanal (Aldehida.)

Corpurile cu 3(OH) se numesc *carberine*. Ele aŭ fost studiate de *Grimaux* la 1872. Acidiĭ monobazicĭ pot fi considerați ca producte de deshidratare ale lor; d. e:



Etantriol 1 = Carberina etanuluĭ. Etanoic (Acidul acetic.)

Alcoolii monoacidĭ

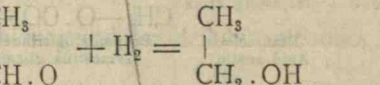
Alcoolĭ primarĭ.

Starea naturală. Numeroșiĭ alcoolĭ ce derivă de la primiĭ termenĭ aĭ hidrocarburelor până la octan (inclusiv), aŭ fost găsițĭ în natură în plante și în productele de fermentație ale substanțelor zacharóse și ale glicerineĭ.

Tot ast-fel alcoolul cetilic (C_{16} H_{33}.OH), cerilic (C_{27} H_{55}.OH) și miricic (C_{30} H_{61} OH) aŭ fost găsițĭ: primul în grăsimea cașalotuluĭ (sperma Ceti), iar ceĭ-l-alțĭ în céra de albine.

Preparațiunea. Afară de metodele generale, prin care se prepară alcoolii, avem următórele:

1. Hidrogenând aldehidele *(Würtz)*.



Etanal = Aldehida etilică. Etanol = Alcool etilic.

Acéstă hidrogenare se face prin sodiŭ saŭ amalgam de sodiŭ în apă.

2. Reducênd prin hidrogen clorurile radicalilor acidĭ:

Clorura de propanoil (Clorura de propionil.) Propanol 1 = Alcool propilic.

Proprietățĭ. Alcoolii monoacidĭ prezintă în privința temperaturilor de ferbere acelașĭ raport de crescere, pe care l'am vĕdut și la hidrocarbure. Ast-fel la ceĭ linearĭ se póte vedea în alăturatul tabloŭ că temperatura cresce de la termenul întâiŭ (66°) până la al optulea (191°). E de observat că alcoolii monoacidĭ nenormalĭ aŭ temperaturile de ferbere maĭ jos de cât ceĭ cu catena lineară.

Alcoolĭ monoacidĭ

Liniarĭ	Metanol (alcool metilic)	CH_3OH	ferbe la	66°
	Etanol (» etilic)	C_2H_5OH	» »	78°,4
	Propanol (» propilic	C_3H_7OH	» »	97°,4
	Butanol (» butilic)	C_4H_9OH	» »	116°,4
	Pentanol (» amilic)	$C_5H_{11}OH$	» »	137°,4
	Hexanol (» hexilic)	$C_6H_{13}OH$	» »	157°
	Heptanol (» heptilic)	$C_7H_{15}OH$	» »	176°
	Octanol (» octilic)	$C_8H_{17}OH$	» »	191°
Probabil liniarĭ.	Nonanol (alcool nonilic)	$C_9H_{19}OH$	» »	200°
	Decanol (» decilic)	$C_{10}H_{21}OH$	» »	210°,215°
	Hexadecanol (» cetilic)	$C_{16}H_{33}OH$	fuzibil +50	se discompune
	Heptadiacontanol (» cerilic)	$C_{27}H_{55}OH$	» +79°	»
	Triacontanol (» miricic)	$C_{30}H_{61}OH$	» +88°	»
Arborescenţĭ.	Metil 2 Propanol 3 (alcool butilic nenormal)	$(CH_3)_2=CH-CH_2.OH$	ferbe la	108°,4
	» 2 Butanol (alcool amilic nenormal)	$(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2OH$	» »	129°,
Nesaturaţĭ.	Propenol 3 (alcool alilic)	$CH_2=CH-CH_2OH$	» »	97°
	Propinol 3 (» propargilic)	$CH\equiv C-CH_2OH$	» »	114°

Alcoolii monoacidĭ nesaturaţĭ prezintă un fapt particular şi anume: temperatura lor de ferbere e maĭ mare de cât a alcoolilor saturaţĭ corespunzătorĭ şi acésta cresce cu atât maĭ mult cu cât hidrogenul rĕmas în moleculă e în cantitate maĭ mică; ast-fel alcoolul propilic ferbe la 97°, pe când propinolul (alcoolul propargilic) la 114°.

Afară de proprietăţile chimice generale descrise maĭ sus, maĭ avem următórele reacţiunĭ:

1. Prin acidiĭ halogenĭ se póte înlocui oxidrilul alcoolic cu Cl, Br saŭ I:

$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3.CH_2.OH} + HCl = \underset{\text{Etan clorat = Clorura de etil.}}{CH_3.CH_2.Cl} + H_2O$$

2. Prin deshidratare obţinem nu numaĭ oxidĭ, dar şi hidrocarbure din seria $C_n H_{2n}$:

$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3.CH_2.OH} + SO_4H_2 = \underset{\text{Etena.}}{CH_2=CH_2} + SO_4H_2 + H_2O$$

3. Hidratul de potasiŭ îi oxidéză, punênd hidrogenul în libertate.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\ OH \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.\ OK \end{array} + 2H_2$$

Propanol 1 (alcool popilic). — Propanoat de potasiŭ (propionat de potasiŭ).

4. Clorul saŭ bromul le ia hidrogenul, dând aldehide triclorate saŭ tribomate:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2\ .\ OH \end{array} + 4Cl_2 = \begin{array}{l} C\ Cl_3 \\ | \\ CH\ .\ O \end{array} + 5H\ Cl$$

Etanol. — Etanal tricloric (Aldehida triclorată) = Cloral.

Dacă însă clorul lucréză asupra unuĭ alcool nesaturat, el dă produșĭ de adițiune.

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ || \\ CH \\ | \\ CH_2\ .\ OH \end{array} + Cl_2 = \begin{array}{l} CH_2\ .\ Cl \\ | \\ CH\ .\ Cl \\ | \\ CH_2\ .\ OH \end{array}$$

Propenol 3. — Propanol 1 diclorat 2. 3. (Alcool propilic biclorat) = Diclorhidrina glicerineĭ.

Metanol = Alcool metilic, $CH_3.OH$. A fost descoperit de *Ph. Taylor* la 1812. El se găsesce în natură în frunzele de iarbă, urzică, ederă, porumb, etc. Se prepară prin distilarea lemnelor în vase închise (vedĭ acidul pirolignos), carĭ daŭ de la 0,5 % până la 1,5 % metanol.

Metanolul e corp lichid, incolor, cu miros particular spirtos, cu densitatea 0,814. El fierbe la 66°, este fórte solubil în apă și aprins fiind, arde cu flacără albăstrie, puțin luminătóre.

Prin oxidațiune dă metanal (aldehida formică) și metanoic (acidul formic):

$$2CH_3\ .\ OH + O_2 = 2H - CH\ .\ O + 2H_2O$$

2 mol. metanol. — Metanal = Aldehidă formică.

$$CH_3\ .\ OH + O_2 = H - COOH + H_2O$$

Metanoic = Acid formic.

Etanol = Alcool etilic (spirt, alcool), $C_2H_5\ .\ OH$.

Istoricul. Descoperirea etanoluluĭ se atribue luĭ *Abu-Kazis*, chimist arab; (care a introdus și alambicul în chimie), care l'a numit *al-ka-hal*, adecă «*spirt ușor*.» El a fost descris în secolul al XIII-lea de *Arnauld de Villeneuve*, [profesor la Montpellier, sub numele de «*spirt de vin*». *Th. Saussure* arată că etanolul pare-a fi compus din etena și apă, ceea-ce s'a dovedit la 1827 de *Hennel* și *Faraday*, carĭ aŭ obținut cu etenă și SO_4H_2, sulfatul acid de etil, cu care Berthelot obținu în urmă prin KOH etanolul.

Starea naturală. *Béchamp* a găsit etanolul în corpul animalelor și chiar la ómeniĭ, carĭ nu beaŭ lichide alcoolice. El se găsesce în cantitate maĭ mare în laptele ierbivorelor. *Müntz* la 1881 găsi etanolul în pămênt, în apele de plóie și în zăpadă. Apa Seneĭ conține 1 gr. etanol în fie-care metru cub. Fructele dulcĭ: prune, strugurĭ, etc., conțin etanol când încep să putredéscă.

Preparația. Afară de preparațiile sintetice descrise maĭ sus, etanolul se prepară în cantitățĭ marĭ în industrie prin fermentația alcoolică a diferitelor substanțe carĭ conțin glucoză (vedĭ fermentația).

Pentru a obținea etanolul anhidru 'l distilăm pe Ca O, saŭ maĭ bine pe silicatul de etil, care sub inflența apeĭ din etanolul încă hidratat se discompune în $Si\,O_2$ și etanol anhidru *(Friedel)*:

$$Si\,O_3\,(C_2\,H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_5\,.\,OH + Si\,O_2.$$

Proprietățĭ. Etanolul este un corp lichid, fórte mobil, incolor, cu miros plăcut, cu densitatea 0,792 (la 20°). El nu a fost solidificat și ferbe la 78°,4. Apa 'l disolvă fórte bine. Etanolul disolvă numeróse substanțe organice (terebentina, alcaloidĭ, etc.) și Br, I, $HgCl_2$, $Bo\,(OH)_3$, $(AzO_3)_2Ca$, etc.

Afară de reacțiunile descrise la proprietățile generale, el maĭ are proprietatea particulară de a da prin oxidație nu numaĭ etanalul etanoicul și (acidul acetic), dar și următoriĭ compușĭ, când e oxidat cu acidul azotic fumegător:

CH . O	CH . O	CO . OH	CO . OH
|	|	|	|
CH . O	CO . OH	CH_2 . OH	CO . OH
Etandial = Glioxalul.	Etanaloic = Acidul glioxilic.	Etanoloic = Acidul glicolic.	Etandioic = Acidul oxalic.

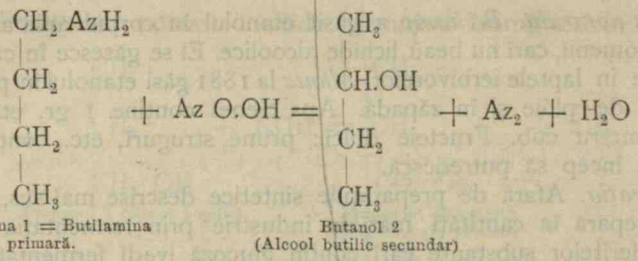
Intrebuințarea. Etanolul este unul dintre corpurile cele maĭ întrebuințate în industrie si în laborator. Cu el se estrag fórte mulțĭ alcaloidĭ, acidĭ organicĭ, etc. El servesce la prepararea materiilor colorante, la fabricarea văpselelor, lacurilor, etc. Ómeniĭ consumă o cantitate mare de etanol sub formă de vin, bere, rachiurĭ, licorurĭ, etc. Se întrebuințéză de asemenea în medicină. Abuzul de etanol alteréză stomachul și arterele și duce în mod fatal la sterilitate și la nebunie. In genere criminaliĭ și idioțiĭ sunt fiĭ de alcoolicĭ.

Alcooliĭ secundarĭ. Primul alcool secundar: *Propanolul 2 (alcoolul isopropilic)* a fost preparat de *Friedel* la 1863.

Preparația. Intre procedeele generale pentru prepararea alcoolilor sunt douĕ, carĭ produc în tot-d'a-una alcoolĭ secundarĭ, când alcoolul, ce vrem să obținem, are maĭ mult de doĭ atomĭ de C. In aceste cazurĭ se admite o transpozițiune a oxidriluluĭ în moleculă, d. e.

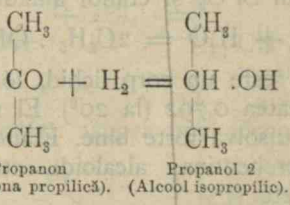
$$SO_2\begin{cases} O-CH_2-CH_2-CH_3 \\ OH \end{cases} + KOH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH\,.\,OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + SO_4\,KH$$

Sulfat de propil. Propanol 2 (Alcool isopropilic).



Butan amina 1 = Butilamina primară. Butanol 2 (Alcool butilic secundar)

Sinteza specială a acestor alcooli se face prin hidrogenarea cetonelor ;



Propanon (Acetona propilică). Propanol 2 (Alcool isopropilic).

Proprietăți. Acești alcooli, pe lângă reacțiunile generale descrise mai sus, mai aŭ următórele proprietăți :

1. Substanțele deshidratante îi discompun, formând hidrocarbure din seria Cn H2n, d. e :

$$C_3 H_7 . OH = C_3 H_6 + H_2 O$$

Propanol 2 — Propena.

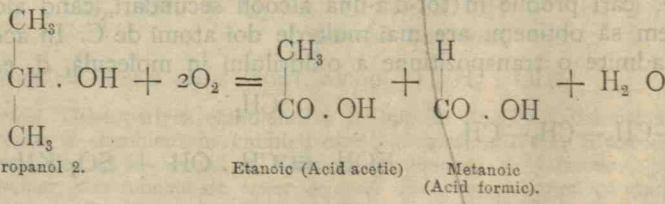
Acéstă discompunere se póte face chiar prin căldură, d. e:

$$C_4 H_9 . OH = C_4 H_8 + H_2 O$$

Butanol 2. — Butena 2.

In aceste condiții nu se obțin în nicĭ un caz eterii propriĭ dișĭ (oxidĭ) ca la alcoolii primarĭ.

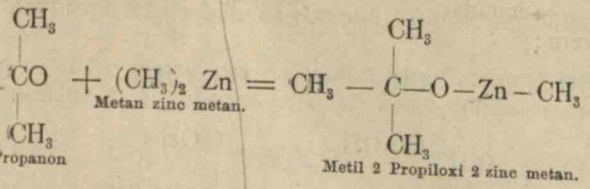
2. Prin oxidațiune ne daŭ *cetone* și nicĭ de cum aldehide saŭ acidĭ cu acelașĭ numĕr de atomĭ de C. Dacă însă acțiunea oxidantă e puternică, molecula se rupe în douĕ și obținem acidĭ cu maĭ puțini atomĭ de C de cât alcoolul oxidat, d. e.:



Propanol 2. Etanoic (Acid acetic) Metanoic (Acid formic).

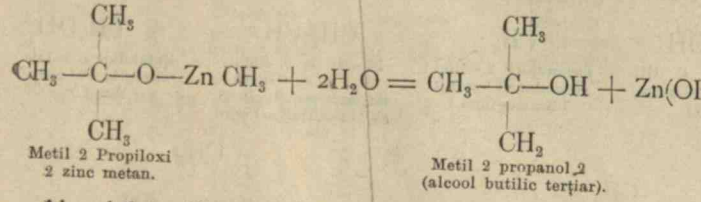
Alcoolii terțiarĭ. Primul alcool terțiar: *Metil 2 Propanol 2* (alcoolul butilic) a fost preparat de *Buttlerow* la 1864.

Preparația. Acești alcooli se prepară tratând cetonele cu metan zincmetanul:



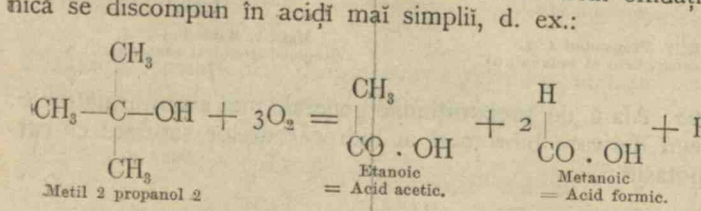
ACADEMIA DE ARHITECTURA BIBLIOTECA

Acest corp se discompune prin apă în modul următor:



Alcoolul butilic terțiar e corp solid, se topesce la 29° și ferbe la 82°. El are un miros particular, care séměnă cu mirosul camforuluĭ.

Alcoolii terțiarĭ nu daŭ prin oxidațiune nicĭ aldehide, nicĭ cetone, nicĭ acidĭ, cu acelașĭ numĕr de atomĭ de C. Prin oxidațiune puternică se discompun în acidĭ maĭ simplii, d. ex.:



Alcoolĭ biacidĭ = Glicolĭ.

Istoricul. Glicolii aŭ fost preparați de *Würtz*, care la 1856 făcu sinteza glicoluluĭ ordinar și la 1859 prezentă academieĭ de sciințe un studiŭ asupra acesteĭ serii, din care descoperise deja treĭ termenĭ: glicolul ordinar, glicolul propanuluĭ 1. 2 și al butanuluĭ normal 1. 3.

Starea naturală. S'a găsit Etandiolul 1. 2 (glicolul etilenic) și câți-va dintre homologiĭ sĕĭ între productele de fermentație ale materiilor zacharóse și ale Propantrioluluĭ 1. 2. 3. (glicerineĭ).

Nomenclatura glicolilor. Glicolii fiind alcooli biacidĭ, ceĭ doĭ oxidrilĭ aĭ lor pot aparține grupuluĭ primar, secundar saŭ terțiar. In modul acesta putem să avem șése varietățĭ deosebite de glicolĭ.

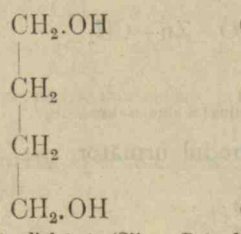
Dossios la 1867 propuse următórea nomenclatură pentru glicolĭ.

Când cele douĕ grupurĭ alcoolice sunt primare, avem un *glicol primar.*

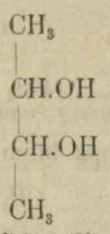
» » » » » » secundare » » *glicol secundar* saŭ *isoglicol.*

Când cele douĕ grupurĭ alcoolice sunt terțiare avem un *glicol terțiar* saŭ *pseudoglicol.*

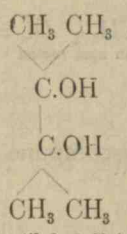
Când un grup e primar și altul secundar avem un *hemiisoglicol.*
» » » » » » terțiar » » *hemipseudoglicol.*
» » » secundar » » » » » *isopseudoglicol.*
Ast-fel avem:



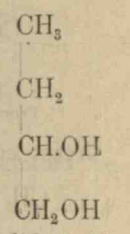
Butandiol 1. 4. (Glicol primar al butanului.)



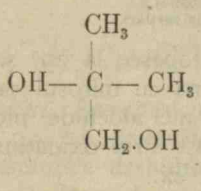
Butandiol 2. 3. (Glicol secundar al butanului=isoglicol.)



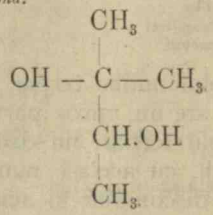
Dimetil 2. 3. Butandiol 2. 3. (Glicol terțiar= pseudoglicol al hexanului)=*Pinacona.*



Butandiol 1. 2. (Hemiisoglicol al butanului.)

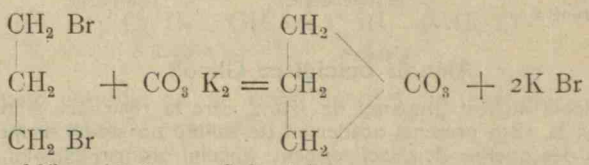


Metil 2. Propandiol 1. 2. (Hemipseudoglicol al butanului.)

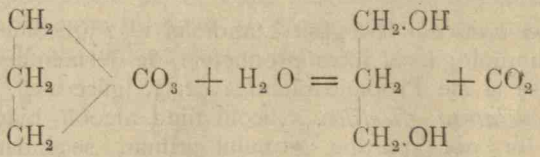


Metil 2. Butandiol 2. 3. (Isopseudoglicol al pentanului.)

Preparația. Afară de preparațiunile generale mai avem următórele:
1. Fierbênd derivații bibromați ai hidrocarburelor saturate cu carbonat de potasiu:



Propanul bibromat 1. 3. — Carbonat de propen.



Carbonat de propen. — Propandiol 1. 3. (Glicol propilenic primar.)

Proprietăți. Glicolii sunt, în general, corpuri lichide cu temperatura de fierbere mai ridicată de cât alcoolii monoacidi și cu densitatea mai mare de cât aceștia. Ast-fel:

Etanolul (alcool etilic) $C_2 H_5.OH$ are densitatea 0,8002 la 0°, se topesce la —130° și fierbe la 78°.

Etandiolul 1. 2=Glicolul etilic: $C_2H_4(OH)_2$ are densitatea 1,125 la 0°, se topesce la 11,5 și fierbe la 197°,5.

Afară de proprietățile chimice comune tuturor alcoolilor, mai avem următórele:

1. Prin oxidație glicolii pot da compuși cu funcțiuni mixte. Ast-fel de la etandiolul 1. 2. (glicolul etilenic) avem compușii următori:

$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CH.O$	$CH.O$	$CO.OH$
$CH_2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CH.O$	$CO.OH$
Etandiol 1. 2. = Glicol.	Etanoloic = Acid glicolic (alcool și acid.)	Etanaloic = Acid glioxilic (aldehidă și acid.)	Etandial = Glioxalul (aldehidă.)	Etandioic = Acid oxalic (acid.)

Tot asemenea și la hemiisoglicolĭ:

CH_3	CH_3	CH_3
$CH.OH$	$CH.OH$	CO
$CH_2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Propandiol 1. 2. (Hemiisoglicol propilenic.)	Propanol 2 oic = Acid lactic (acid, alcool.)	Propanonoic = Acid piruvic (acid și cetonă)

2. Oxidiĭ formați prin deshidratarea glicolilor se transformă cu ușurință în aldehide și cetone (prin transpoziție):

a) CH_2 / CH_2 > O se transformă în CH_3 / $CH.O$

Oxietan 1. 2. (Oxid de etilenă.) — Etanal (aldehidă.)

b) CH_3 / CH / CH > O se transformă în CH_3 / CO / CH_2 / CH_3

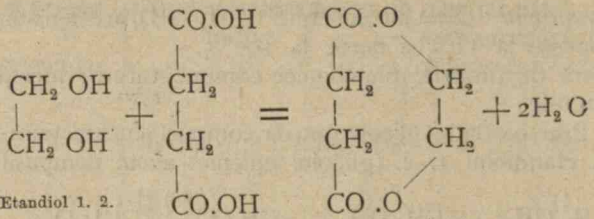
Oxibutan 2. 3. (Oxid de butilenă secundară.) — Butanon. (Metil etilcetonă.)

3. Afară de eteriĭ, ce se pot obține cu acidiĭ monobazicĭ, mai avem și combinațiuni cu acidĭ bibazicĭ, d. e.:

a) CH_2OH / CH_2OH + 2 CH_3 / $CO.OH$ = $CH_2.O—CO—CH_3$ / $CH_2.O—CO—CH_3$ + $2H_2O$

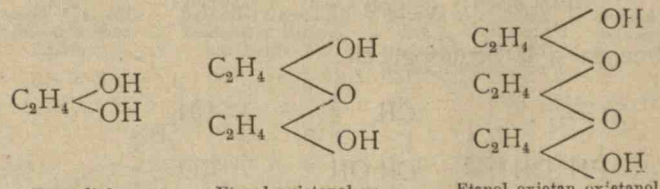
Etandiol 1. 2. — Etanoic. — Etandiol dietanoic = Diacetina glicolului = Eter diacetic.

b)



Etandiol 1. 2. — Butandioic 1. 4 = Acid succinic. — Butandioat de eten (Succinat de etilenă.)

4. Prin deshidratarea a două sau mai multe molecule de glicol obținem glicoli condensați, precum:



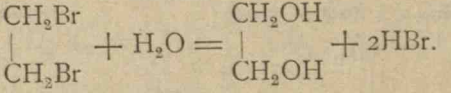
Butandiol — Etanol oxietanol = Glicol dietilenic. — Etanol oxietan ox'etanol = Glicol trietilenic.

Din seria $C_n\ H_{2n-6}$ se cunosc următorii glicoli:

Dimetil benzen diol (Tolilenglicolul): $C_6H_4<^{CH_2OH}_{CH_2OH}$ preparat de *Grimaux* (1872) și

Trimetil benzen diol (Glicolul mesitilenic): $C_6H_3(CH_3)(CH_2OH)_2$

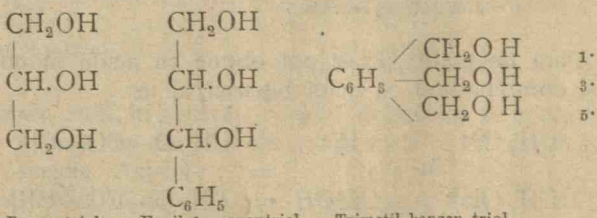
Etandiolul = Glicolul etilenic, se prepară cu mai multă înlesnire ferbând etenul dibromat 1. 2 cu apă; se obține astfel 60% din cantitatea teoretică:



El a fost găsit de *Henninger* în vin.

Alcooli triacidi

Se cunosc până în prezent puțini alcooli din grupul acesta. Cu constituția bine definită avem următorii trei:



Propantriol = Glicerina. — Fenil 1 propantriol 1. 2. 3 = Sticerina. — Trimetil benzen triol 1. 3. 5 = Mesicerina.

Intre aceștia mai însemnată este *glicerina*, care servesce de cap întregului grup.

Propantriol 1. 2. 3. = Glicerina.

Istoricul. Glicerina a fost extrasă pentru întâia óră de *Scheele* la 1779, care a numit-o *principiul dulce al unturilor.* La 1815 *Chevreul* începu a considera glicerina ca alcool, iar în lucrarea sa dela 1823 asupra materiilor grase, dovedi că glicerina se găsesce în mod constant în tóte materiile grase.

La 1855 *Berthelot* a dovedit că glicerina e un alcool triacid. *Würtz* făcu sinteza glicerineĭ (1856) din tribromura de alil, iar sinteza totală a eĭ a fost făcută de *Friedel* și *Silva.*

Starea naturală. Glicerina se găsesce în cantitate mare în corpurile plantelor și animalelor. Există în stare liberă în oleul de palmieri, în vin (4—7 gr. la litru, *Pasteur)* și în productele fermentației alcoolice a steclelor. Tóte materiile grase vegetale saŭ animale nu sunt de cât eteri aĭ glicerineĭ, rezultați din combinațiunea eĭ cu diferiți acizi din seria Cn H2n+2 și Cn H2n.

Prepararea. Sinteza totală a glicerineĭ a fost făcută de *Friedel* și *Silva* plecând de la propena, obținută pe cale sintetică, care tratată cu H I a dat propanul iodat 2. Cu acésta s'a făcut sinteza glicerineĭ în modul următor:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ 2CH\,I \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2Cl_2 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ 2CH.Cl \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2H\,Cl + I_2.$$

Propanul iodat 2 (Iodura de isopropil.) — Propanul biclorat 1. 2.

Pentru a se obține derivatul triclorat se tratéză în vase închise cu $I\,Cl_3$.

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CH_3 \end{array} + I\,Cl_3 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + I\,Cl + HCl.$$

Propanul triclorat 1. 2. 3 = Triclorhidrina glicerineĭ.

Derivatul tricloric, fiert cu apă sub presiune ne dă glicerina:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CH_2\,Cl \end{array} + 3H_2O = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + 3H\,Cl.$$

Propanul tricloric 1. 2. 3. — Propan triol 1. 2. 3 = Glicerina.

In industrie se prepară glicerina tratând materiile grase cu KOH

saŭ chiar cu apă la 105° sub presiune. Acéstă discompunere se numesce *saponificare*.

Materiile grase sunt amestecurĭ de diferiți eterĭ aĭ glicerineĭ. Ast-fel seul conține cu deosebire stearină, untura conține margarină, untul conține margarină și butirină, iar unt-de-lemnul conține oleina. Formulele acestor eterĭ sunt următórele:

$$\begin{array}{l} CH_2.O-CO-CH_2-CH_2-CH_3 \\ | \\ CH\ .O-CO-CH_2-CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_2.O-CO-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}$$

Propantriol tributanoic
= Butirina (tributiratul glicerineĭ.)

$$\begin{array}{l} CH_2.O\ .\ CO-(CH_2)_{15}-CH_3 \\ | \\ CH\ .O\ .\ CH-(CH_2)_{15}-CH_3 \\ | \\ CH_2\ O-CO-(CH_2)_{15}-CH_3 \end{array}$$

Propantriol triheptadecanoic
= Margarina (trimargaratul glicerineĭ.)

Saponificarea lor se face în modul următor:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH\ .O.CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH_2.O.CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \end{array} + 3H_2O = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH\ .OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ 3(CH_2)_{16} \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Propantriol trioctodecanoic
= Stearina (tristearatul glicerineĭ.)

Propantriol 1. 2. 3.
= Glicerina.

Octodecanoic
= (acid stearic.)

După rĕcirea vasuluĭ, în care s'a făcut saponificarea, apa conține glicerina, iar la suprafața eĭ plutesce acidul stearic în stare solidă.

Cuvîntul «*saponificare*» s'a născut prin faptul că acéstă discompunere a materiilor grase se face de regulă cu sodă, saŭ potasă, ast-fel în cât apa conține glicerină și octadecanoatul (stearatul) de sodiŭ saŭ potasiŭ.

Stearatul de sodiŭ se precipită din apa cu glicerină prin clorura de sodiŭ. Stearatul de sodiŭ și potasiŭ este *săpunul*. Stearatul de plumb este săpunul insolubil cu care se face plasturele ordinar. Acidul stearic servesce la facerea lumînărilor pe stearină.

Proprietățĭ. Glicerina este corp lichid, puțin mobil, incolor, cu gust dulceag. Ea cristaliséză în prisme clinorombice, se topesce la 17° și fierbe la 290° discompunêndu-se parțial. In vid de $15^{mm.}$ distilă fără a se discompune la 180°. Pentru a fi solidificată ea trebue păstrată maĭ multă vreme la o temperatură sub—30°.

Prin oxidație s'aŭ obținut cu glicerina corpurile următóre:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH\ .OH \\ | \\ CH\ .O \end{array}$$

Propandiolal 1. 2. 3.
(Aldehida glicerică.)

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH\ .OH \\ | \\ CO\ .OH \end{array}$$

Propandioloic 1. 2. 3.
(Acid glicerinic.)

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Etandioic 1. 2.
(Acid oxalic.)

și

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Metanoic.
(Acid formic.)

2. Prin deshidratare glicerina perde $2H_2O$ și dă *Propenal=acroleina* (aldehida acrilică):

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH\ .OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ || \\ CH \\ | \\ CH.O \end{array} + 2H_2O.$$

Propenal = Acroleina (aldehida acrilică.)

3. Prin acțiunea acidilor monobazicĭ, glicerina póte da treĭ feluri de eterĭ, formați cu acelaș acid saŭ cu doĭ saŭ treĭ acidĭ deosebiți:

$CH_2.O.CO-CH_3$ | $CH.OH$ | $CH_2.OH$
Propantrioletanoic 1. (Monoacetina glicerineĭ.)

$CH_2.O.-CO-CH_3$ | $CH.O-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ | $CH_2.OH$
Propantriol butanoic 2. Etanoic 1. (Aceto-butirina glicerineĭ.)

$CH_2.-O.-CO-CH_3$ | $CH.-O.-CO-(CH_2)_2-CH_3$ | $CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3$
Propantriol octodecanoic 1. Butanoic 2. Etanoic 3. (Aceto-butiro-stearina glicerineĭ.)

Acelaș lucru se petrece și cu acidiĭ mineralĭ. Ast-fel avem:

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + 3Az\,O_2.OH = \begin{matrix} CH_2.O.Az\,O_2 \\ | \\ CH.O.Az\,O_2 \\ | \\ CH_2.O.Az\,O_2 \end{matrix} + 3H_2O.$$

Propantriol trinitric 1. 2. 3. (Triazotatul glicerineĭ.)

Propantriolul trinitric 1. 2. 3=Trinitrina glicerineĭ (numită *trinitroglicerina*) a fost preparată de *Sobrero* la 1847. Ea este un corp lichid, fórte explosibil. Cu acéstă substanță svedezul *Nobel* prepară *dinamita* (1862), amestecând'o cu pulberĭ inerte ca: pulberĭ de silicați (Kieselguhr) saŭ cu rădĕtură de lemn, cu care s'a făcut *dualina*.

Acidiĭ haloidĭ precum: acidul clorhidric, nu pot înlocui de cât 2(OH), dând corpurile următóre:

$CH_2.OH$ | $CH.OH$ | CH_2Cl
Propandiol 1. 2, clorat 3. (Monoclorhidrina primară, ferbe 213°)

$CH_2.OH$ | $CH.Cl$ | $CH_2.OH$
Propandiol 1. 3, clorat 2. (Monoclorhidrina secundară, ferbe 220°.)

CH_2Cl | $CH.OH$ | $CH_2.Cl$
Propanol 2, diclorat 1. 3. (Diclorhidrina simetrică, ferbe 174°.)

$CH_2.Cl$ | $CH.Cl$ | $CH_2.OH$
Propanol 1, diclorat 2. 3. (Diclorhidrina nesimetrică, ferbe 182°.)

Pentru a înlocui și pe OH al treilea, tratăm diclorhidrina cu $PhCl_3$

$$\begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ 3CH.OH \\ | \\ CH_2.Cl \end{matrix} + PhCl_3 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ 3CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + \underset{\text{Acid fosforos.}}{PhO_3H_3}$$

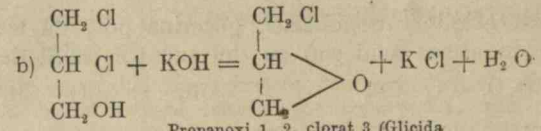
Propan triclorat 1. 2. 3. (Triclorhidrina glicerineĭ.)

4. Cu derivațiĭ cloricĭ se obține glicida, epiclorhidrina și glicerinele condensate, precum:

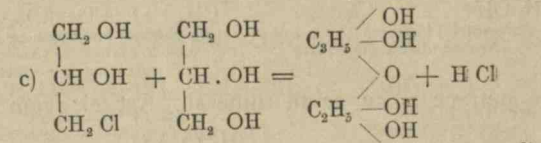
a) $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ 2CH.OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + BaO = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ 2CH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}\!\!>O + BaCl_2 + H_2O.$

Propandiol 1. 2. Clorat 3.

Propanol 1. oxic 2. 3. (Anhidrida glicerineĭ) = Glicida.



Propanoxi 1. 2. clorat 3 (Glicida monoclorică) = Epiclorhidrina.



Propandiol 1. 2. clorat 3. Propantriol 1. 2. 3. Propandiol oxi propandiol = Alcool digliceric.

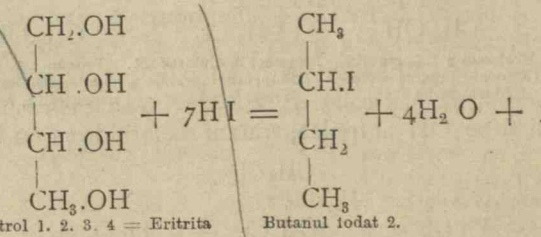
Intrebuințarea. Glicerina se întrebuințéză în medicină, în parfumerie și la prepararea materiilor explozibile. Dinamita e făcută în genere din 25 % silice și 75% nitroglicerină.

Alcoolĭ tetraacidĭ

Se cunósce un singur alcool tetraacid: *Eritrita = Butantetrol 1. 2. 3. 4*, $C_4H_6(OH)_4$, extras de *Stenhouse* (1848) din *eritrina* substanță ce se află în planta *rocella Montagnei.* Se găsesce de asemenea și în alga *potococcus vulgaris.*

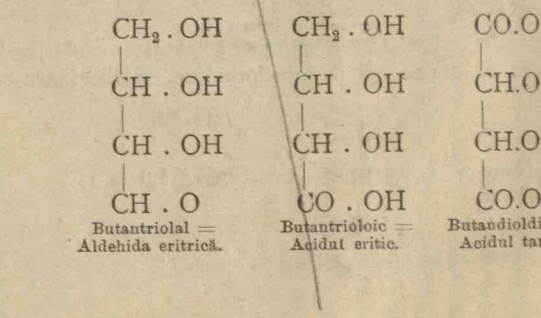
Eritrita este corp solid, cu densitatea 1,45. Ea cristalizéză în prisme pătrate incolore, se topesce la 120° și fierbe la 300° discompunêndu-se. Eritrita nu fermentéză și nu are acțiune asupra lumineĭ polarizate.

1. Acidul iodhidric reduce oxidriliĭ din molecula eĭ dând Butanul iodat 2 (Reactia luĭ De Luynes).



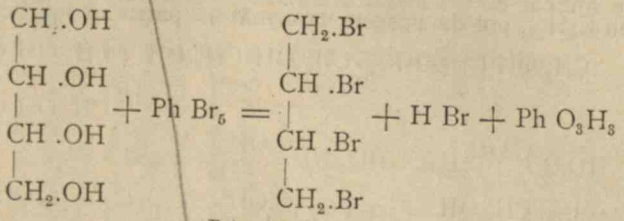
Butan tetrol 1. 2. 3. 4 = Eritrita. Butanul iodat 2.

Prin oxidația eĭ s'aŭ obținut derivațiĭ următorĭ:



Butantriolal = Aldehida eritrică. Butantrioloic = Acidul eritic. Butandioldioic = Acidul tartric.

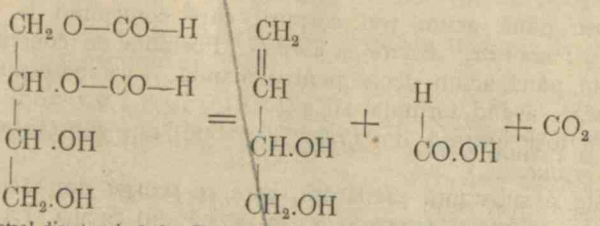
3. Cu Ph Br_5 dă reacțiunea următóre:



Butan tetrabromat 1. 2. 3. 4.

4. Cu acidul azotic eritrita dă butanul tetrol tetraazotic (eterul tetraazotic): $C_4 H_6.(O.AzO_2)_4$, care e o substanță explozibilă.

Metanoicul (acidul formic) fiert cu eritrita dă un eter dimetanoic instabil, care discompunêndu-se dă un glicol nesaturat, numit *eritrol (Henninger)*:



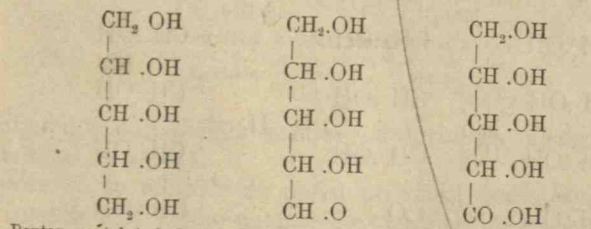
Butantetrol dimetanoic 1. 2 (Eterul diformic al eritritei.) — Buten 1. 2. diol 3. 4 = Eritrol. — Metanoic = Acid formic.

Alcoolĭ pentaacidĭ

Se cunósce cu siguranță un singur alcool pentaacid numit *arabita* $C_5 H_7 (OH)_5$ și un isomer al sĕŭ *Xylosa* (xilitu). — De curând dl. *Merck* a maĭ găsit un pentol în starea naturală: *Adonita* în *Adonis Vernalis* (1893). Acești treĭ pentolĭ sunt isomerĭ prin poziție.

Arabita se obține prin hidrogenarea *arabinoseĭ*, care este aldehida eĭ și care se găsesce în goma arabică și în alte cleiurĭ de pe copacĭ.

Prin oxidația arabiteĭ obținem corpurile următóre:

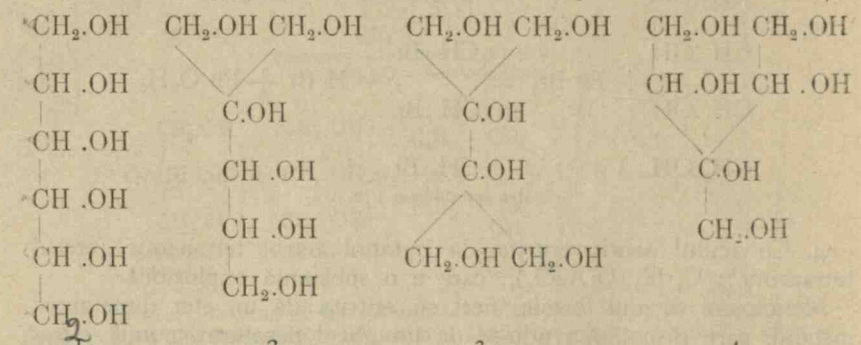


Pentan pentol 1. 2. 3. 4. 5 = Arabita. — Pentan tetrolal = Arabinosa (aldehida). — Pentan tetroloic = Acidul arabitic.

Arabita cristalizéză din etanol și se topesce la 102°.

Alcoolĭ hexaacidĭ.

Hexaniĭ C_6H_{14}, pot da nascere la următoriĭ patru alcoolĭ hexaacidĭ:



1. Hexan hexol. 2. Metil 2 pentan hexol. 3. Dimetil 2. 3 butan hexol. 4. Etil 2 butan, hexol.

Se cunosc până acum treĭ corpurĭ, carĭ corespund la formula $C_6H_8(OH)_6$: *manita*, *dulcita* și *sorbita*. Formula de constituție nu este probată până acum decât pentru manită, care corespunde hexanuluĭ linear, avênd formula 1.

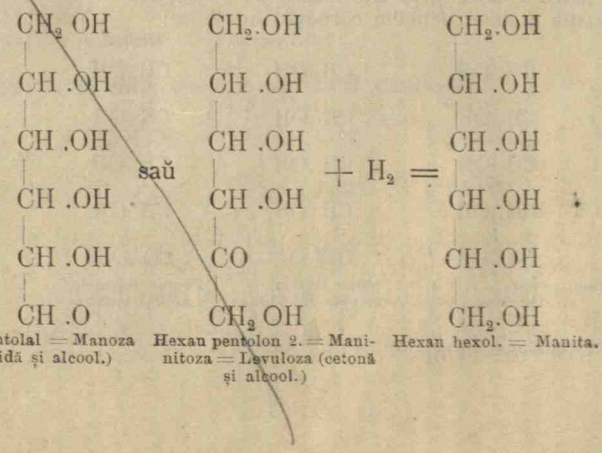
Manita a fost extrasă de *Proust* (la 1806) din substanța numită în comerț *mană*.

Mana este o substanță zacharósă, care se scurge din tăeturile făcute în cója arboreluĭ *fraxinus sacharifera* din Sicilia. Ea conține 52 % manită, iar restul zachăr, glucoză și dextrină.

Manita se maĭ găsesce în țelină, măsline, mustul de mere și de cépă și în câte-va ciuperci ca: *agaricus integer*, care conține 20 % manită.

Preparația. Mana se disolvă în apă și se decoloréză cu cărbune animal. Soluțiunea se filtréză și manita se depune, prin concentrarea acesteĭ soluțiunĭ. Ea se redisolvă în etanol, din care cristaliséză în prisme pătrate subțirĭ, cu aspect mătăsos.

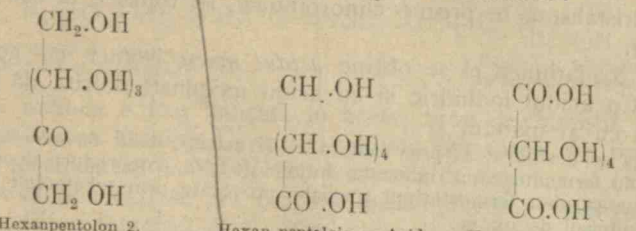
Ea a fost obținută pe cale sintetică prin hidrogenarea manoseĭ, saŭ a levulozeĭ.



Hexan pentolal = Manoza (aldehidă și alcool.) saŭ Hexan pentolon 2. = Manitoza = Levuloza (cetonă și alcool.) + H_2 = Hexan hexol. = Manita.

Proprietăți. Manita este solidă și inactivă asupra luminei polarizate. Ea se topesce la 66° și ferbe la 200°. 1gr. de manită se disolvă în 6gr.,5 apă.

1. Prin oxidația manitei se obțin corpurile următóre:



Hexanpentolon 2. = Manitoza (levuloză.)

Hexan pentaloic. = Acid manitic.

Hexan tetrol dioic. = Acid zacharic.

2. Acidul iodhidric dă cu manita un hexan iodat 2 (iodura de hexil).

$$C_6H_8(OH)_6 + 11HI = CH_3-(CH_2)_3-CH.I-CH_3 + 5I_2 + 6H_2O$$

3. Acizii oxigenați neorganici precum și H Cl și H Br pot da eteri mono-bi-tri până la hexa-substituiți precum:

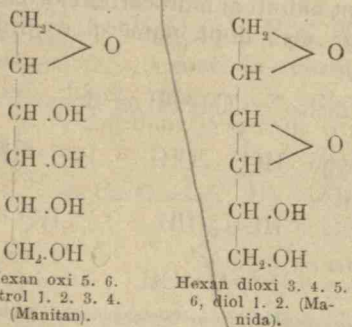
$C_6H_8(O.Az O_2)_6$
Hexan hexol hexaazotic. (Eterul hexanitric al manitei).

$C_6H_8(O.SO_2.OH)_6$
Hexan hexol hexasulfuric. (Eterul hexasulfuric al manitei).

$C_6H_8(O.CO.-CH_3)_4(OH)_2$
Hexan hexol tetraetanoic. (Eterul tetraacetic al manitei.)

$C_6H_8Br_2(OH)_4$
Hexan hexol dibromat (Dibromhidrina manitei).

4. Manita încălzită la 200° póte pierde H_2O, dând un compus analog anhidridei: propanol 1 oxi 2, 3. (glicida), numit *manitan*, iar la o temperatură mai înaltă, mai perde o moleculă de apă și dă *manida*:



Hexan oxi 5. 6. tetrol 1. 2. 3. 4. (Manitan).

Hexan dioxi 3. 4. 5. 6, diol 1. 2. (Manida).

Manitanul e corp lichid, sirupos; absórbe cu ușurință apa, transformându-se în manită.

El póte să se eterifice de patru ori dând compuși mai stabili decât ai manitei, căci combinațiile hexaeterice ale manitei se discompun prin căldură în derivați tetraetericĭ ai manitanului.

Manida e sirupósă, a fost însă cristalizată. Ea póte să se eterifice cu două molecule acide.

Dulcita, $C_6 H_8 (OH)_6$, pare a avea formula de constitutie 2. Ea a fost găsită de *Laurent* (1848) într'o substanță zaharósă adusă din Madagascar. Se găsesce în *melampyrum nemorosum*, în *rhinantus christagalli*, etc. Dulcita s'a preparat și prin hidrogenarea galactozeĭ.

Ea cristaliséză în prisme clinorombice, se topesce la 188° și ferbe la 275°.

Prin oxidațiunea eĭ se obține *acidul mucic* isomer cu acidul zaharic. Cu acidul iodhidric și cu acizĭi oxigenațĭ dulcita dă compușĭ analogĭ cu aĭ maniteĭ.

Dulcita se deshidratéză prin căldură ca și manita, dând *dulcitanul*. Manita și dulcita nu fermentéză sub influența drojdieĭ de bere, dar produce alcoolĭ și acizĭ sub influența unor fermentațiunĭ speciale, provocate prin substanțele azotate ca brânza, albușul de oŭ, etc.

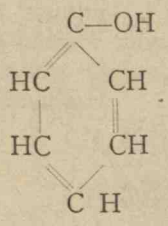
Sobita, $C_6 H_8 (OH)_6$, se găsesce în fructele arboreluĭ *Sorbus aucuparia*. Ea este cristalizată în prisme ortorombice, fórte dure și se topesce la 110°. A fost descoperită de I Bonssingault. *Sorbina* și *Lemulosa* jócă acelaș rol față de ea ca și *Manosa* și *Dextrosa*, față de *Manita*.

Alcoolĭ heptaacizĭ.

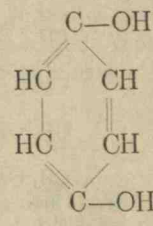
Se cunósce un singur corp din acéstă grupă, cu structură lineară, numit *perseita* = heptan heptol, $C_7 H_9 . (OH)_7$, care s'a extras din fructele arboreluĭ *Laurus persea*. Domniĭ *Fischer* și *Passmora*, de puțin timp aŭ obținut pe cale sintetică pe lângă heptan heptol și *manoctita* = octan octolul.

Fenoliĭ

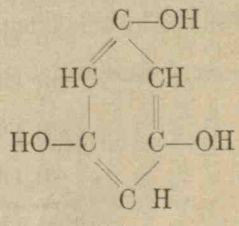
Se numesc fenolĭ corpurile, carĭ rezultă din substituirea unuia saŭ maĭ multor oxidrilĭ în locul hidrogenuluĭ dintr'o hidrocarbură cu catenă închisă. Așa dar eĭ sunt hidrațĭ aĭ hidrocarburelor ciclice. Eĭ pot fi *monoacizĭ*, *biacizĭ*, *triacizĭ*, etc., după numĕrul oxidrilor, ce aŭ în moleculă, d. e.:



Fenol monoacid al benzenuluĭ.



Fendiol 1. 4 = Hidrochinona. Fenoldiacid al benzenuluĭ.



Fentriol 1. 3. 5 = Floroglucina. Fenol triacid al benzenuluĭ.

Preparațiunea. Intre procedeele generale, prin carĭ se prepară fenoliĭ, maĭ însemnate sunt următórele:

1. Prin descompunerea derivaților sulfonicĭ aĭ hidrocarburelor prin KOH:

$$C_6 H_5 . SO_2 OH + KOH = SO_3 KH + C_6 H_5 . OH$$

Penzen sulfonic (Derivat sulfonic al benzenuluĭ). Sulfit acid de potasiŭ. Fenol.

$$\underset{\text{Naftensulfonic (Derivat sulfonic al naftalenului.)}}{C_{10}H_7.SO_3.OH} + KOH = SO_3KH + \underset{\text{Naftol.}}{C_{10}H_7.OH}$$

$$\underset{\text{Benzen disulfonic (Derivatul disulfonic al benzenului.)}}{C_6H_4.(SO_2.OH)_2} + 2KOH = 2SO_3KH + \underset{\text{Fendiol 1. 3 = Resorcina (metadifenolul benzenului).}}{C_6H_4{<}^{OH\ 1.}_{OH\ 3.}}$$

Acéstă metodă a fost indicată în acelaș timp de chimiștiĭ: *Würtz*, *Kekule* și *Dusart* (1867). Derivatul sulfonic saŭ sarea de potasiŭ a acestuia se amestecă cu KOH într'o capsulă de argint și se calcinéză.

2. Fenoliĭ poliacidĭ se pot prepara discompunênd și derivațiĭ sulfonicĭ aĭ hidrocarburelor, carĭ aŭ în molecula lor unul saŭ maĭ mulțĭ atomĭ de Cl, Br saŭ I precum:

$$\underset{\text{Metil cloro benzensulfonic (Derivatul sulfonic clorat al toluenului).}}{C_6H_3{<}^{CH_3}_{SO_2.OH}_{Cl}} + 3KOH = \underset{\text{Metil 1. fendiol 3. 5 = Orcina (metadifenolul toluenului).}}{C_6H_3{<}^{CH_3\ 1.}_{OH\ 3.}_{OH\ 5.}} + SO_3K_2 + KCl + H_2O$$

Dacă nu se află grupul $SO_2.OH$ în moleculă, Cl, Br saŭ I nu pot fi scoșĭ prin KOH.

3. Reducênd aminele hidrocarburelor ciclice cu acidul azotos, ca și la alcoolĭ (*P. Griess* 1862):

$$C_6H_5.AzH_2 + AzO_2H = C_6H_5.OH + Az_2 + H_2O.$$

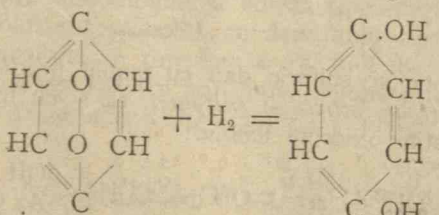
4. Discompunênd prin apă derivațiĭ diazoicĭ:

$$\underset{\text{Azotatul de diazotoluen.}}{C_6H_4{<}^{CH_3}_{Az=Az-O.AzO_2}} + H_2O = \underset{\text{Metil fenol = Cresilol (fenolul toluenului).}}{C_6H_4{<}^{CH_3}_{OH}} + AzO_3H + Az_2$$

5. Calcinând acidiĭ fenolĭ cu oxidul de calciŭ (*Gerhard*):

$$\underset{\text{Metil 1. benzen trioloic 3. 4. 5. = Acid galic.}}{C_6H_2{<}^{CO.OH\ 1.}_{OH\ 3.}_{OH\ 4.}_{OH\ 5.}} + CaO = \underset{\text{Fentriol 1. 2. 3 = Pirogalol (fenol triacid al benzenului).}}{C_6H_3{<}^{OH\ 1.}_{OH\ 2.}_{OH\ 3.}} + CO_3Ca$$

6. Fenoliĭ biacidĭ se pot obține și prin hidrogenarea chinonelor:



Chinona. Fendiol 1. 4=Hidrochinona.

Proprietăți. Fenolii sunt în general solizi, cu miros particular pătrunzător. Ei se alterează la lumină și înroșesc hârtia de turnesol. Reacțiunile generale ale lor sunt următórele:

1. Cu hidrații metalelor dau corpuri cristalizabile, comparabile cu sărurile minerale *(Laurent)*:

$$\underset{\text{Fenol.}}{C_6H_5.OH} + KOH = \underset{\text{Fenatul de potasiu.}}{C_6H_5.OK} + H_2O$$

2. Metalele alcaline se substituesc în locul hidrogenului fenolic, dând fenați alcalini:

$$2C_6H_5.OH + K_2 = 2C_6H_5OK + H_2$$

3. Fenolii se eterifică mai greu decât alcoolii; eterii formați sunt însă cu mult mai stabili decât ai alcoolilor. Eterificarea lor se face prin următórele metode:

a) Tratând fenații alcalini cu iodurele alcoolice:

$$C_6H_5.OK + CH_3I = \underset{\text{Benzen oximetan. (Fenat de metil).}}{C_6H_5.OCH_3} + KI$$

b) Tratând fenolii cu clorurele radicalilor acizi:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\ 1\\OH\ 3\end{cases} + 2\begin{matrix}CH_3\\CO.Cl\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}O.CO{-}CH_3\ 1.\\O.CO{-}CH_3\ 3.\end{cases} + 2HCl$$

Fendiol 1. 3. = Resorcina (fenol biacid). — Clorură de etanoil. — Fendiol dietanoic 1. 3. (Eterul diacetic al resorcinei).

4. Oxidrilii fenolici pot să fie înlocuiți prin clor sau brom cu ajutorul compușilor: $PhCl_5$ sau $PhBr_5$, ca și la alcooli:

$$\underset{\text{Metil fenol (Fenolul toluenului).}}{C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}} + PhCl_5 = \underset{\text{Metil clorobenzen (Toluen monoclorat).}}{C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}} + PhOCl_3 + HCl$$

5. Fenolii monoacizi nu pot da nici un derivat prin oxidațiune, molecula lor se discompune prin oxidațiuni puternice ca și a alcoolilor terțiari. Fenolii biacizi se deshidrogenéză prin oxidațiune dând *chinone*.

$$2C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + O_2 = \underset{\text{Chinona.}}{2C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}} + 2H_2O$$

6. Acidul azotic și sulfuric dau cu fenolii producte de substituțiune numite *derivați nitrici* și *sulfonici*, ca și cu hidrocarburele ciclice, lăsând neatins oxidrilul fenolic:

$$a)\ C_6H_5.OH + AzO_2.OH = \underset{\text{Fenol nitric (Nitrofenol).}}{C_6H_4\begin{matrix}OH\\AzO_2\end{matrix}} + H_2O$$

b) $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + SO_2(OH)_2 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_2.OH\\OH\end{cases} + H_2O$

Metil fenol sulfonic.
(Derivatul sulfonic al cresilolului).

Fenolii monoacidi.

Se cunosc numeroşi fenoli monoacidi, dintre cari unii există în natură. Ei se estrag din gudrónele distilaţiunii cărbunilor de pământ şi cu deosebire din smólele, ce resultă din distilaţia lemnelor în vase închise.

Principalii fenoli cunoscuţi până acuma sunt următorii:

		se topesce la	ferbe la
Fenolul comun	$C_6H_5.OH$	42°	183°
Metil fenol (cresilolul) orto . .	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\ 1\\OH\ 2\end{cases}$	31°	188°
» » » meta. . »	1 3	5°	201°
» » » para . »	1 4	36°	198°
Etilfenol para	$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\ 1\\OH\ 4\end{cases}$	47°	214°
Propilfenol para	$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\ 1\\OH\ 4\end{cases}$	—	232°
Dimetil 1. 2. fenol (xilenol) para	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\CH_3\ 2\\OH\ 4\end{cases}$	62°	225°
Propil metil fenol (timolul) .	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\C_3H_7\ 4\\OH\ 3\end{cases}$	44°	230°
Naftol	$C_{10}H_7.OH$ 1	94°	278°—280°
»	$C_{10}H_7.OH$ 2	122°	285°—290°

Fenolul $C_6H_5.OH$. El a fost estras de *Runge* la 1834, distilând gudrónele rămase de la fabricarea gazului de iluminat. Porţiunile, cari trec între 180° şi 220° sunt tratate cu KOH. Se formézá astfel sărurí de potasiu, cari tratate cu SO_4H_2 dau fenoli. Aceştia se separă în urmă prin distilaţie şi cristalizare.

Fenolul se mai obţine la distilarea smirnei şi altor resine vegetale. El se mai găsesce în urina animalelor, în mosc şi în apele bălţilor, unde se formézá prin discompunerea substanţelor organice.

Proprietăţi. Fenolul e corp solid, cu densitatea 1,084, cristalisézá în prisme lungi, incolore, se topesce la 42° şi ferbe la 183°. El e solubil în 15 volume de apă (la 20°), fórte solubil în alcool şi eter.

1. Fenolul póte da un eter comparabil cu oxidul de etil prin reacţiunea următóre:

$$C_6H_5.OH + C_6H_5-Az=Az.O.SO_2.OH = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>O + Az_2 + SO_4H_2$$

Sulfat de diazobenzen. Fenzen oxi benzen.
(Oxid de fenil).

2. Cu SO_4H_2 fenolul dă treĭ derivaţi sulfonicĭ şi anume:

la rece: derivatul orto $C_6H_4 < \begin{matrix} OH & 1. \\ SO_2OH & 2. \end{matrix}$

la cald: derivatul para $C_6H_4 < \begin{matrix} OH & 1. \\ SO_2OH & 4. \end{matrix}$ dimpreună cu puţin din

derivatul meta $C_6H_4 < \begin{matrix} OH & 1. \\ SO_2OH & 3. \end{matrix}$

Derivatul *orto* se numesce *aseptol* saŭ acid *sozolic* şi are o putere antiseptică fórte mare.

3. Cu acidul azotic se obţin următoriĭ treĭ derivaţi nitricĭ:

$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ AzO_2 \end{matrix}$, $C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ -AzO_2 \\ AzO_2 \end{matrix}$, $C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ -AzO_2 \\ -AzO_2 \\ AzO_2 \end{matrix}$

Mononitrofenol. Dinitrofenol. Trinitrofenol = Acid picric.

Trinitrofenolul este substanţă solidă, cristalizéză în lamele galbene, se topesce la 122° şi se discompune cu explozie prin căldură.

Cu bazele dă sărurĭ explozibile; ast-fel avem:

$C_6H_2(AzO_2)_3.OK$ $\qquad$ $\begin{matrix} C_6H_2(AzO_2)_3 \\ C_6H_2(AzO_2)_3 \end{matrix} O > Sr$

Picratul de potasiŭ. Picratul de stronţiŭ.

Amêndouĕ aceste sărurĭ se întrebuinţézĕ în pirotechnie pentru prepararea fulminatelor explosibile şi a focurilor de artificiĭ.

Acidul picric e corp otrăvitor, cu gust amar şi are o mare putere de a colora în galben.

4. O reacţiune caracteristică a fenoluluĭ este următórea:

$$C_6H_5.OH + 4Br_2 = C_6H_2 \begin{matrix} OBr & 6. \\ -Br & 5. \\ -Br & 3. \\ Br & 1. \end{matrix} + 4HBr$$

Hipobromit de tribromfenol (Tribromfenolbrom).

Acesta este corp alb, care se obţine tratând fenolul disolvat în apă prin brom.

Întrebuinţare. Fenolul este un antiseptic puternic; din cauza acésta se întrebuinţézĕ în medicină; el este otrăvitor. Se întrebuinţézĕ fórte mult în industria materiilor colorante.

Fenolĭ biacidĭ. Se cunosc numeroşi fenolĭ biacidĭ, între carĭ principaliĭ sunt următoriĭ:

Fendiol 1. 2 = Pirocatechina $C_6H_4<^{OH\ 1.}_{OH\ 2.}$ se topesce la 104° și fierbe la 245°

Fendiol 1. 3 = Resorcina. . idem 1. 3. » » » 118° » » » 276°

Fendiol 1. 4 = Hidrochinona idem 1. 4. » » » 169° » » » se sublimézá

Metil 1. fendiol 3. 5 = Orcina $C_6H_4<^{CH_3\ 1.}_{OH\ 3.}_{OH\ 5.}$ » » » 107° » » » 290°

Naftendiol = Oxinaftolul . $C_{10}H_6<^{OH}_{OH}$ » » » 186° » » » —

Bifenil diol = Difenolul . $C_6H_4.OH$ | $C_6H_4.OH$ » » » 272° » » » 360

Fendiolul = *Pirocatechina* există sub forma de *guaiacol* (eter monometilic) în *creosot*, care se obține la distilațiunea lemnelor.

Din acesta se prepară în modul următor:

$$C_6H_4<^{O.CH_3}_{OH} + HI = C_6H_4<^{OH}_{OH} + CH_3I$$

Metanoxifenol 2= Guaiacol. — Fendiol 1. 2= Pirocatechina.

Fendiolul 1. 3 = *Resorcina* se găsesce în resinele: *galbanum*, *assa foetida*, etc. Cu acidul azotic dă trinitroresorcina. Incălditá cu anhidrida aciduluí ftalic dă nascere la nisce materií colorante numite *fluoresceine*:

$$C_6H_4<^{OH}_{OH} + C_6H_4<^{CO}_{CO}>O = C_6H_4<^{C(C_6H_3.OH\ (4))(C_6H_3.OH\ (4))}_{CO}>O$$

Fendiol 1. 3= Resorcina. — Anhidrida dimetil benzen dioic—Anhidrida ftalică. — Fluoresceina.

Derivatul tetrabromat al fluoresceineí este o materie colorantă numită *eosina*, având formula următóre:

$$C_6Br_4<^{C(C_6H_3.OH\ (4))(C_6H_3.OH\ (4))}_{CO}>O$$

Fendiolul 1. 4 = *Hidrochinona* se obține prin hidrogenarea chinoneí. Ea e o substanță dimorfă, cristalizézá în prisme hexagonale și în lamele clinorombice.

Fenolí triacidí. Se cunosc următorií:

Fentriolul 1. 2. 3 = *Pirogalolul* $C_6H_3<^{OH\ 1.}_{OH\ 2.}_{OH\ 3.}$ descoperit de *Scheele* la 1786.

Afară de preparația prin acidul galic se maí obține discompunênd cu KOH derivatul clorosulfonic al fenoluluí:

$$C_6H_3<^{OH\ 1.}_{SO_2.OH\ 2.}_{Cl\ 3.} + 3KOH = C_6H_3<^{OH\ 1.}_{OH\ 2.}_{OH\ 3.} + SO_3K_2 + KCl + H_2O$$

El se topesce la la 115° și se întrebuințézá în fotografie pentru a desvolta imaginea negativă.

Fentriolul 1. 3. 5 = *Floroglucina*, $C_6H_3<^{OH\ 1.}_{OH\ 3.}_{OH\ 5.}$ se găsesce în o mulțime de gome-resine și glucosidí. Ea cristalizézá în prisme voluminóse și se topesce la 218°

Fenolii superiori. Se mai cunosc încă fenolii următorii:

Fentetrolul = *Tetraoxibenzenul*: $C_6 H_2 (OH)_4$, fuzibil la 148°.

Fenhexolul = *Hexaoxibenzenul*: $C_6 (OH)_6$, cristalizéză în prisme subțiri, albe-cenușii și se discompune la 200° fără a se topi.

Tot la grupa fenolilor trebuesc alipite și corpurile, ce aparțin serieĭ $C_n H_{2n}$ cu catena închisă, ast-fel avem:

Ciclohexan pentolul = *Quercita*, $C_6 H_7 (OH)_5$, se găsesce în ghindă, cristalizéză în prisme clinorombice și se topesce la 235°. S'a obținut eterul pentaetanoic al eĭ: $C_6 H_7 (O.CO—CH_3)_5$.

Ciclohexanhexolul = *Inosita* (*Dambosa*), $C_6 H_6 (OH)_6$, se găsesce în frunzele de nuc, în mușchĭ, etc.

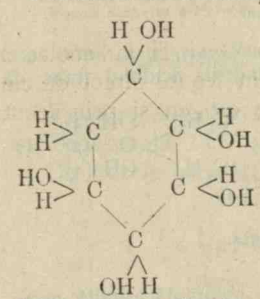
Fenosa, $C_6 H_6 (OH)_6$, un isomer al inositeĭ, obținut pe cale sintetică în modul următor:

$$C_6 H_6 + 3Cl\,OH = C_6 H_6 < \begin{matrix}(OH)_3\\Cl_3\end{matrix}$$

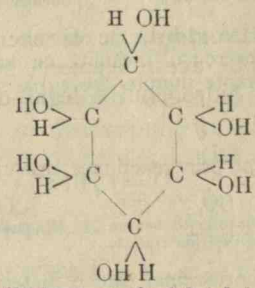
$$C_6 H_6 < \begin{matrix}(OH)_3\\Cl_3\end{matrix} + 3KOH = C_6 H_6 (OH)_6 + 3K\,Cl$$

Ciclohexanhexolul = Fenosa.

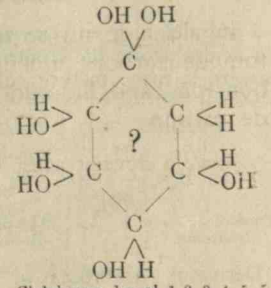
Formulele de constituție ale acestor corpurĭ sunt următórele:



Ciclohexan pentol = Quercita.



Ciclohexan hexol 1. 2. 3. 4. 5. 6 = Inosita.



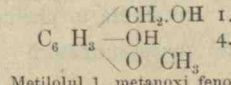
Ciclohexan hexol 1. 2. 3. 4. 5. 6 = Fenosa.

Alfenolĭ (Alcoolĭ-Fenolĭ).

Grimaux a numit alfenolĭ hidrațiĭ hidrocarburelor, carĭ conțin în moleculă oxidriliĭ alcoolicĭ și fenolicĭ. Principaliĭ sunt următoriĭ:

$$C_6 H_4 < \begin{matrix}CH_2.OH\\OH\end{matrix}$$

Metilol fenol 1. 2 (Alfenolul toluenuluĭ) = Saligenina.



Metilolul 1. metanoxi fenoluluĭ 3. 4 = Alcoolul vanilic.

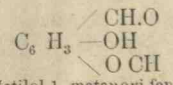
Aceste corpurĭ oxidându-se pot da aldehide, cetone și acidĭ, carĭ aŭ și OH fenolic în moleculă, d. e.:

$$C_6 H_4 < \begin{matrix}CH.O\\OH\end{matrix}$$

Metilal fenol = Aldehida salicilică.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}$$

Metiloic fenol = Acid salicilic.



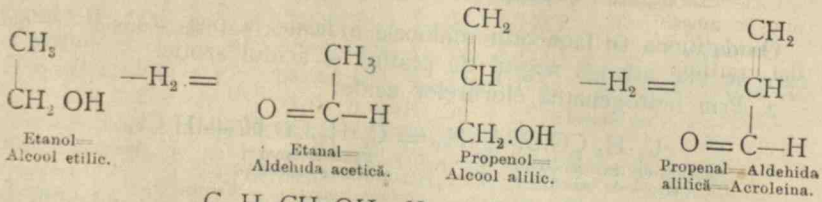
Metilol 1. metanoxi fenol 3. 4 = Vanilina.

Vanilina se găsesce în fructele de vanilie în cantitate de 2%, ea s'a obținut și pe cale sintetică. Ea are un miros aromatic plăcut, se topesce la 80°, se subliméză cu ușurință și e solubilă în apă și alcool.

Aldehidele

Aldehidele sunt corpurĭ, carĭ rezultă din alcoolii primarĭ prin deshidrogenare. Numirea lor se formézĕ din numele hidrocarbureĭ terminat prin sufixul *al.* — Când funcțiunea aldehidă se repetă de maĭ multe orĭ, se adaogă sufixul *dial*, *trial*, etc.

Acéstă deshidrogenare se face luându-se doĭ atomĭ de hidrogen de la grupul alcoolic: — $CH_2.OH$, d. e.:



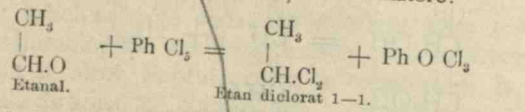
Etanol — Alcool etilic. Etanal — Aldehida acetică. Propenol — Alcool alilic. Propenal — Aldehida alilică — Acroleina.

$C_6H_5.CH_2.OH — H_2 = C_6H_5.CH.O$

Fenil metanol — Toluenol (Alcool benzilic). Fenil metanal (Toluenal) — Aldehida benzoică, esența de migdale amare.

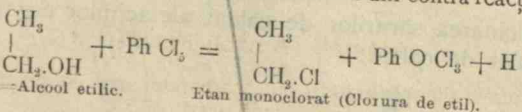
In aldehide nu se află oxidrilĭ de și avem O și H la acelaș atom de carbon; amêndouĕ aceste elemente sunt legate direct de carbon, pe când în oxidril hidrogenul e legat de oxigen și prin acesta de carbon.

Kékule a dovedit acest fapt prin reacțiunea următóre:

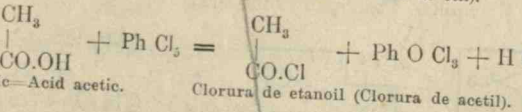


Etanal. Etan diclorat 1—1.

Cu corpurile, carĭ aŭ oxidrilĭ în moleculă avem din contra reacțiunea următóre:



Etanol — Alcool etilic. Etan monoclorat (Clorura de etil).



Etanoic — Acid acetic. Clorura de etanoil (Clorura de acetil).

Istoricul. Etanalul (Aldehida etilică) a fost preparat prin oxidația alcoolului de *Döbereiner* (1821). *Liebig* la 1825 dovedi că aldehidele sunt alcoolĭ deshidrogenațĭ și creă numirea aldehidă, adică: *alcohol dehidrogenatum.*

Starea naturală. Câte-va aldehide există în stare naturală sub forma de oleurĭ esențiale saŭ în combinațiunĭ sub forma de *glucosidĭ.* Ast-fel aldehida benzoică se póte extrage din glucosidul numit *amigdalina*, care se găsesce în migdalele amare.

Prepararea. Sunt maĭ multe metode generale pentru prepararea aldehidelor; principalele sunt următórele:

1. Prin oxidația alcoolilor corespundĕtorĭ:

$$2\ \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + O_2 = 2\ \begin{matrix}CH_3\\|\\CH.O\end{matrix} + 2H_2O$$

Etanol=Alcool. Etanal=aldehida etilică.

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + 2O_2 = \begin{matrix}CH.O\\|\\CH.O\end{matrix} + 2H_2O$$

Etandiol 1. 2=Glicol. Etandial=Glioxal.

Oxidațiunea se face prin mijlócele indicate la pag. 243, pe lângă care se mai adaogă negrul de platină și acidul azotic.

2. Prin hidrogenarea clorurelor acide:

$$C_6H_5.CO.Cl + H_2 = C_6H_5.CO.H + HCl$$

Clorura de fenil metanoic (Clorura de benzil). Fenil metanal (Aldehida benzoică).

3. Prin deshidratarea alcoolilor poliacidi; în acest caz aldehida se obține printr'o transpoziție moleculară.

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH.O\end{matrix} + 2H_2O$$

Etandiol 1. 2=Glicol. Etanal=Aldehidă.

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH\ OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH\\|\\CH.O\end{matrix} + 2H_2O$$

Propantriol 1. 2. 3=Glicerina. Propenal=Acroleina.

4. Prin calcinarea sărurilor de calciŭ ale acidilor organici, amestecate cu formiat de calciŭ:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O\\CO.O\\|\\CH_3\end{matrix}\!\!>Ca + \begin{matrix}H\\|\\CO.O\\CO.O\\|\\H\end{matrix}\!\!>Ca = 2\ \begin{matrix}CH_3\\|\\CH.O\end{matrix} + 2CO_3Ca$$

Etanoat de Ca=Acetat de Ca. Metanoat de Ca =Formiat de Ca. Etanal.

Proprietăți generale. Aldehidele în genere sunt corpuri lichide; cele cu catena lineară aŭ temperaturile de ferbere mai sus decât cele cu catena arborescentă.

Și la aldehide se observă că acelea, cari corespund hidrocarburelor nesaturate ca și alcoolii lor, aŭ temperatura de ferbere mai sus de cât cele saturate. Aldehidele alcoolilor diacidi sunt corpuri solide și nu pot distila de cât în vid.

Tabelul următor ne arată variațiunea temperatureĭ de ferbere la principalele corpurĭ din acéstă grupă:

			Se topesce la:	Fierbe la
Metanal	(Aldehida formică)	H .CH O	—	gaz
Etanal	(» acetică) . .	$C H_3$ .CH.O	—	21°
Propanal	(» propionică)	$C_2 H_5$ .CH.O	—	49°
Butanal	(» butirică). .	$C_3 H_7$ .CH.O	—	75°
Pentanal	(» valerică). .	$C_4 H_9$ .CH.O	—	102°
Hexanal	(» caproică) .	$C_5 H_{11}$.CH.O	—	128°
Heptanal	(» önantilică)	$C_6 H_{13}$.CH.O	—	154°
Hexadecanal	(» palmitică)	$C_{15}H_{31}$.CH.O	58°,5	192° (la 22 mm.)

			Se topesce la:	Fierbe la
Metil 2 Propanal	(Aldehida isobutirică)	$(CH_3)_2$=CH-CH.O	—	63°
Metil 3 Butanal	(» isovalerianică)	$(CH_3)_2$=CH-CH_2-CH.O	—	63°
Propenal	(» acrilică). . .	CH_2=CH-CH.O	—	52°
Butenal	(» crotonică). .	CH_2=CH-CH_2-CH.O	—	104°
Fenil metanal	(» benzoică) . .	$C_6 H_5$.CH.O	—	176°
Etandial	(» oxalică=glioxal	O.HC—CH.O . .	160° (se dis-compune)	—
Dimetil benzen dial	(» » ftalică. . .	. $C_6 H_4$<CH.O 1. / CH.O 2.	65°	se sublimă
» »	(» » ») . . .	idem 1. 3.	90°	—
» »	(» » ») . . .	idem 1. 4.	114-115°	—

Din acest tabel se póte vedea că diferința între temperaturile de fierbere ale homologilor adevĕrațĭ cresce cu o cantitate constantă de la un termen la altul. Faptul acesta se observă și la hidrocarbure.

Principalele proprietățĭ chimice ale aldehidelor sunt următórele:

1. Aldehidele daŭ alcoolĭ prin hidrogenare:

$$\underset{\text{Etanal.}}{\overset{CH_3}{\underset{CH.O}{|}}} + H_2 = \underset{\text{Etanol.}}{\overset{CH_3}{\underset{CH\ .OH}{|}}}$$

2. Prin oxidație aldehidele daŭ acidĭ:

$$\underset{\text{Fenil metanal=Toluenal (Aldehida benzoică).}}{2\ C_6 H_5—CH.O} + O_2 = \underset{\text{Fenil metanoic=Acid benzoic.}}{2C_6 H_5—CO.OH}$$

3. Acelaș lucru se produce prin acțiunea hidraților alcalinĭ:

$$\underset{\text{Propanal=Aldehida propionică.}}{\overset{CH_3}{\underset{CH.O}{|}}} + KOH = \underset{\text{Propanoat de potasiŭ (Propionat de potasiŭ).}}{\overset{CH_3}{\underset{CO.OK}{|}}} + H_2$$

4. Aldehidele pot da producte de adițiune:

a) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.O \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$ b) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.O \end{matrix} + HCAz. = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ CAz \end{matrix}$

Etanal. Cloro etanol 1. 1. (Monoclorhidrina etilidenică.) Metan nitril Nitril propanol 2. (Cianhidrina etilidenică).

c) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.O \end{matrix} + AzH_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ AzH_2 \end{matrix}$ d) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.O \end{matrix} + SO_3KH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ SO_3K \end{matrix}$

Amin etilol 1. 1. (Amina glicoluluĭ etilidenic). Etilol sulfonat de K. 1. 1. (Monosulfonatul de potasiŭ al glicoluluĭ etilidenic).

5. Aldehidele se polimerizéză cu înlesnire dând compuşĭ, carĭ pot fi aldehide şi alcoolĭ.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.O \\ C_6H_5.CH.O \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CH.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.O \\ CH_3 \\ | \\ CH.O \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.O \end{matrix}$$

2 mol. Fenil metanal =Toluenal (aldehida benzoică). Difeniletanolon=Benzoina. (cetonă şi alcool). 2 mol. de etanal (aldehidă). Butanol 3 al=Aldol (aldehidă şi alcool).

6. Aldehidele reduc sărurile metalice ca: azotatul de argint, sulfatul de cupru, etc, lăsând metalul în stare liberă.

Etanal = Aldehida acetică.

$CH_3—CH.O.$

Ea se prepară în cantităţĭ mari oxidând etanolul (alcoolul) prin

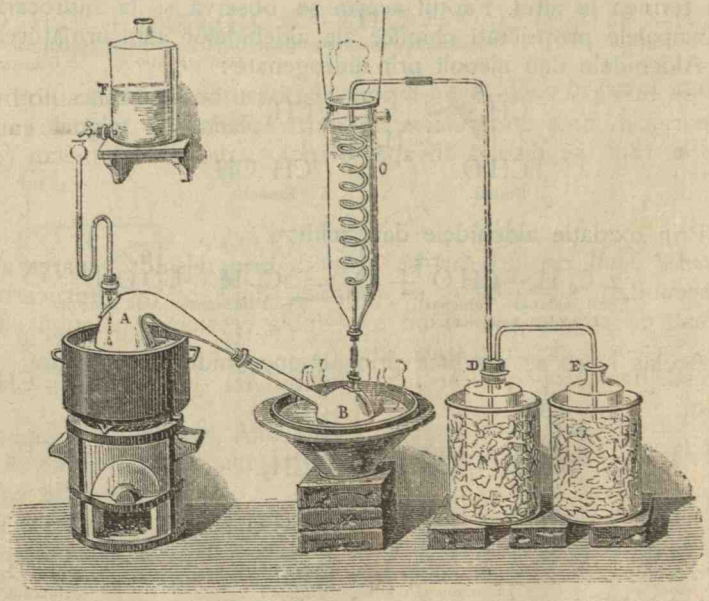


Fig. 197. Prepararea etanaluluĭ (aldehideĭ).

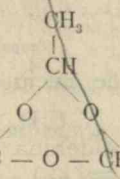
$Cr_2 O_7 K_2$ și $SO_4 H_2$. Amestecul de etanol, apă și acid sulfuric se pune în sticla F (fig. 197), de unde curge picătură cu picătură în retorta A, în care se află o soluțiune concentrată de $Cr_2 O_7 K_2$ încălzită pe o baie cu apă.

Etanalul (Aldehida) d'impreună cu alte substanțe, carĭ se formézĕ în acelașĭ timp, trece prin vasul B și rĕcitorul C. In acestea se condenséză și se adună substanțele cu care este amestecată (precum e etanoatul de etil), iar aldehida se condenséză în vasele D și E rĕcite prin ghiață cu sare.

Proprietățĭ. Etanalul (aldehida) e un lichid fórte mobil, cu densitatea 0,807 (la 0°). Ea fierbe la 21°, se disolvă în apă, etanol și eter.

Rĕcită maĭ mult timp, depune un corp cristalizat, a cărui formulă este $(C_2 H_4 O)_n$; și se numesce *metaldehida*. Acest corp se sublimă la 115°, iar prin distilație dă aldehida pură.

Sub influența unor substanțe ca: $SO_4 H_2$, HCl, $Zn Cl_2$, etc., dă un alt polimer numit *paraldehida*, a cărui formulă este $(C_2 H_4 O)_3$. Acesta e corp lichid, fuzibil la 10° și fierbe la 124°. Constituția *paraldehideĭ* este următórea:



$$CH_3 - HC - O - CH - CH_3$$

Fenil metanolul=Toluenalul (*Aldehida benzoică. Esența de migdale amarĭ*), $C_6 H_5$—CHO, se prepară discompunênd *amigdalina* prin apă:

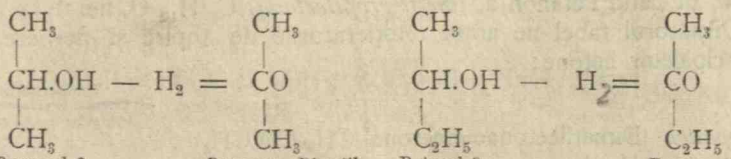
$$\underset{\text{Amigdalina.}}{C_{20} H_{27}. Az O_{11}} + H_2 O = \underset{\text{Fenil metanalul}}{C_6 H_5—CH.O} + \underset{\text{(Acid cianhidric).}}{CAzH} + \underset{\text{= Glucoza.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Ea se maĭ póte prepara și prin distilația benzoatuluĭ și formiatuluĭ de calciŭ. Este corp uleios cu miros plăcut de migdale amare, fierbe la 180°, se disolvă în apă, etanol și metan oxi metan (eter).

Cetone.

Cetonele sunt corpurĭ carĭ se formézĕ prin deshidrogenarea alcoolilor secundarĭ. Numele lor se formézĕ, din acel al hidrocarbureĭ, terminat cu sufixul *On*. Când e o dublă cetonă, se adaogă sufixul *dion* și așa maĭ departe *trion*, etc.

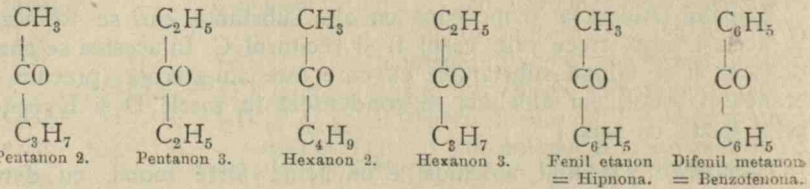
Acéstă deshidrogenare se face scoțênd 2H din grupul = CH.OH precum:



Propanol 2 (Alcool isopropilic).	Propanon (Dimetil-cetona) = Acetona.	Butanol 2 (Alcool isobutilic).	Butanon 2. (Metil-etilcetona).

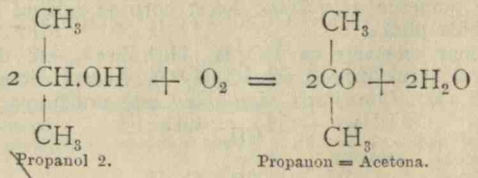
Funcțiunea cetonică póte să se repete de atâtea orĭ într'o moleculă, de câte orĭ se află funcțiunea alcoolică secundară.

Locul ce grupul CO ocupă în moleculă, se indică ca și la alcoolii secundarĭ prin cifre. S. E.:

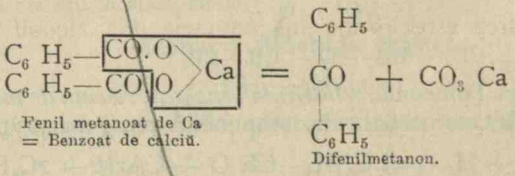


Preparația. Cetonele se prepară:

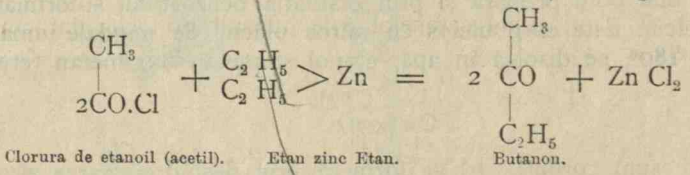
1. Prin oxidațiunea alcoolilor secundarĭ (*Friedel*, 1858);



2. Prin distilarea sărurilor de calciŭ ale acidilor organicĭ:



3. Inlocuind clorul din clorurile radicalilor acidĭ printr'un radical monovalent. Acésta se face cu ajutorul compușilor organometalicĭ:



Proprietăți generale. Cetonele sunt corpurĭ lichide și solide, la carĭ se observă aceiaș crescere regulată a temperaturei fierbereĭ, ca și la aldehide, alcoolĭ și hidrocarbure.

Dicetonele aŭ temperaturile de fierbere cu mult maĭ înalte de cât cetonele; ast-fel Pentandion 2. 4 (*acetonilcetona*) $C_5\ H_8\ O_2$, fierbe la 136°, pe când Petanon 2, (*metil-propilcetona*) $C_5\ H_{10}\ O$, fierbe la 103°.

Următorul tabel ne arată temperaturile de topire și fierbere ale principalelor cetone:

		Temperatura	
		Topireĭ	Fierbereĭ
Propanon	(Dimetilcetona=acetona) $CH_3.CO.CH_3$.	—	56°,5
Butanon	(Metiletilcetona) . . . . $CH_3.CO.C_2H_5$.	—	81°

			Temperatura Topirei	Fierberei
Pentanon 2	(Metilpropilcetona)	$CH_3.CO.C_2H_7$.	—	103°
Hexanon 2	(Metilbutilcetona) .	$CH_3.CO.C_4H_9$.	—	127°
Pentanon 3	(Dietilcetona). . .	$(C_2H_5)_2.CO$ . .	—	101°
Heptanon 4	(Dipropilcetona). .	$(C_3H_7)_2.CO$ . .	—	144°
Enatriaconanton 16	(Dipalmitilcetona).	$(C_{15}H_{31})_2.CO.$	83°	—
Pentatriconanton 18	(Distearilcetona) .	$(C_{17}H_{35})_2.CO.$	85°	—
Fenil etanon	(Metilfenilcetona) .	$CH_3.CO.C_6H_5.$	20°—5	202°
Difenil metanon	(Difenilcetona) . .	$(C_6H_5)_2.CO.$ . .	48°—49°	295°
Butandion 2. 4	(Acetonilcetona)	$CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$	—	136°
Octandion 4. 5	(Dibutiril) . . .	$C_3H_7.CO—CO.C_3H_7.$	—	250°

Dintre reacțiunile cetonelor principalele sunt următórele:

1. Prin hidrogenare cetonele dau alcooli secundari:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

Butanon (Metiletilcetona). Butanol 2 (Alcool isobutilic).

Când hidrogenarea este insuficientă cetonele dau alcooli terțiari:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH_3 \quad\quad CH_3 \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ HO—C—C—OH \\ \diagup \quad\quad \diagdown \\ CH_3 \quad\quad CH_3 \end{array} \quad (Friedel)$$

2 mol. de propanon (acetonă). Dimetil 2. 3. Butandiol 2. 3.=Pinacona.

2. Cu $Ph\,Cl_5$, Oxigenul cetonelor este înlocuit prin clor, întocmaĭ ca la aldehide:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + Ph\,Cl_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C\,Cl_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + PO\,Cl_3$$

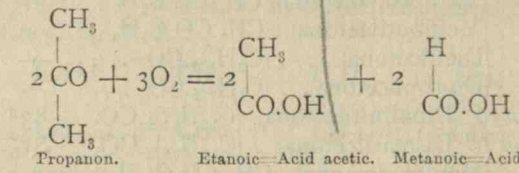
Difenil metanon (Difenilcetona). Difenilmetan diclorat.

3. Cetonele, ca și aldehidele, se combină direct cu $CAz\,H$, $SO_3\,Na\,H$, etc.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + CAzH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3—C—OH \\ | \\ CAz \end{array} ; \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + SO_3\,Na\,H = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C<\begin{array}{l} OH \\ SO_3\,Na \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Propanon. Metan nitril = Acid cianhidric. Metil 2 Propanol 2 nitril 3. Propanon. Propanol 2 sulfonat de Na 2.

4. Prin oxidațiune cetonele sunt desfăcute în două molecule acide, precum:



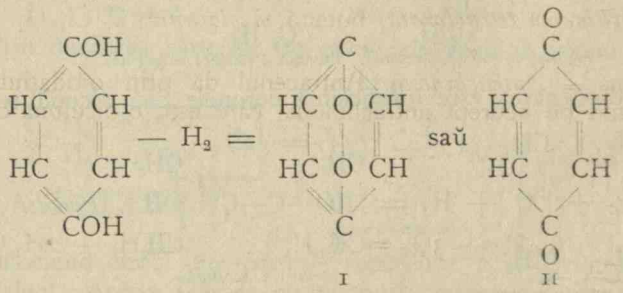
Propanon. Etanoic—Acid acetic. Metanoic—Acid formic.

Propanona = *Acetona*, $(CH_3)_2.CO$, a fost preparată de *Courtenvaux* (1754) prin distilația etanoatului de calciu. Ea se găsesce în urinele persónelor carĭ sufer de diabet sacharat.

Propanona e un lichid incolor, cu miros plăcut, fierbe la 56°,5; se disolvă în apă, etanol și metan oxi metan (eter).

Chinone.

Se numesc chinone corpurile, carĭ se formézĕ prin deshidrogenarea paradifenolilor, precum:



I II

Maĭ însemnată în acéstă grupă este: *Chinona benzenuluĭ.*

Pentru a o representa ne servim încă de formula No. I, cu tóte că mulțĭ încep a prefera formula No. II.

Istoricul. Chinona benzenuluĭ a fost preparată de *Woskrezensky* (1838) prin oxidația acidului chinic, care se găsesce în cója de chină, de stejar, de ulm și de frasin. Formula de constituție a chinonelor a fost dată de *Graebe (No. I).*

Preparația. Afară de metoda generală prin deshidrogenarea paradifenoluluĭ, s'a maĭ obținut chinona și în modul următor:

1. Oxidând benzenul prin $Cr\,O_2\,Cl_2$:

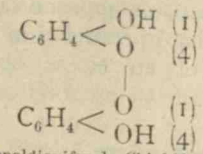
$$2C_6\,H_6 + 3O_2 = 2C_6\,H_4\,O_2 + 2H_2\,O$$

2. Oxidând fenilendiamina prin $Mn\,O_2 + SO_4\,H_2$:

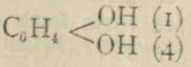
$$2C_6H_4{<}\begin{matrix}AzH_2\\AzH_2\end{matrix} + O_2 + 2H_2\,O = 2C_6\,H_4\,O_2 + 4Az\,H_3$$

Fenilenparadiamina. Chinona.

Proprietăți. Sub influența hidrogenuluĭ în stare născêndă chinona dă următórele corpurĭ:

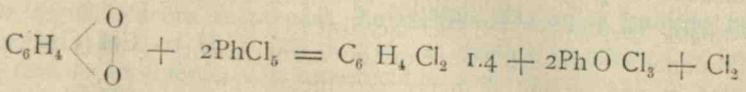


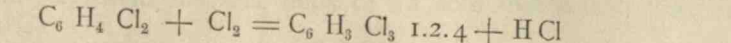
Fenoldioxifenol=Chinhidrona.



Difenol 1. 4=Hidrochinona.

Cu Ph Cl_5 chinona dă un benzen tricolorat; reacțiunea se petrece în modul următor:

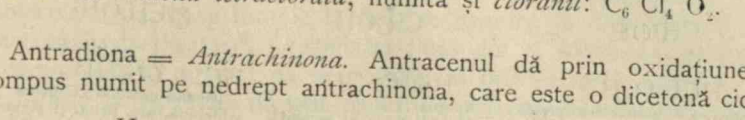




Chinona e corp solid, gălbuĭ, se topesce la 116° și se subliméză în cristale prismatice ca acele.

Clorul și bromul daŭ cu chinona producte de substituție; s'a obținut ast-fel *chinona tetraclorată*, numită și *cloranil*: $C_6 Cl_4 O_2$.

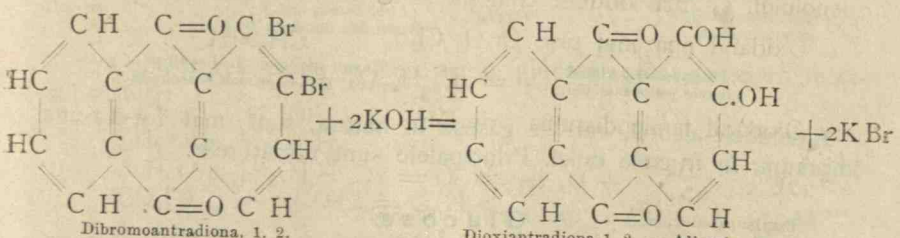
Antradiona = *Antrachinona.* Antracenul dă prin oxidațiune un compus numit pe nedrept antrachinona, care este o dicetonă ciclică:



Antracen.

Antradion (Antracetona) = Antrachinona.

Antradiona e corp solid, cristalizat în ace galbene, se topesce la 273°. Tratată cu Br saŭ $SO_4 H_2$ dă derivați bisubstituiți în pozițiile 1.2. Acești derivați tratați cu potasă ne daŭ *dioxi-antradiona* (1.2) numită *alizarina*, care are 2 grupurĭ cetonice și 2 grupurĭ fenolice în moleculă:



Dibromoantradiona, 1. 2.

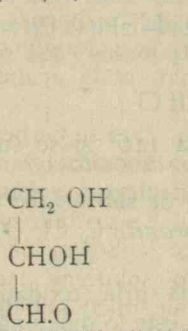
Dioxiantradiona 1. 2. = Alizarina.

Acéstă sinteză a fost făcută de *Grœbe* și *Liebermann* (1868). Alizarina există în rădăcinile de garanță din care s'a extras multă vreme

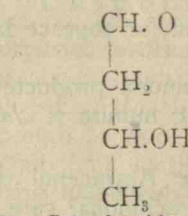
înainte de preparația ei sintetică. Ea e o materie colorantă fórte căutată, cristalizéză în ace roșii portocalii, se topesce la 276°, se sublimă fără a se discompune și e solubilă în etanol și în apă ferbinte. Ea dă o colóre roșie fórte frumósă. Tot cu ea se obțin nuanțele violete și negre.

Corpurĭ cu funcțiunĭ mixte.

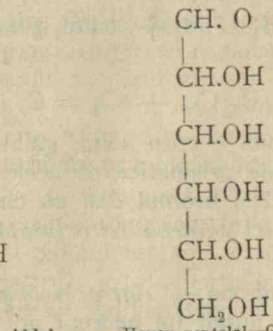
Aldehide-alcoolĭ. Se găsesc în natură numeróse corpurĭ carĭ aŭ în molecula lor grupurĭ alcoolice și aldehide în același timp; unĭi aŭ fost obținuți și pe cale sintetică, d. e:



Propandiolal=Aldehida glicerică (alcool primar, secundar și aldehida).

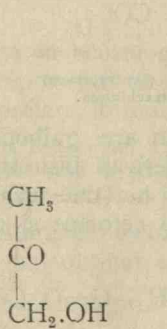


Butanol 3 al 1= Aldol (aldehidă și alcool secund.).

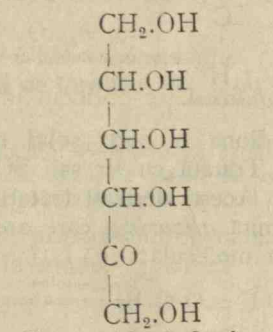


Hexan pentolal=Glucoza (aldehidă, alc. prim. și secund).

Cetone alcoolĭ se numesc corpurile, carĭ aŭ în moleculă grupurĭ alcoolice și cetone, unele dintre ele există în natură altele aŭ fost preparate prin sinteză, d. e:



Propanonol=Alcool piruvic (cetonă alcool).



Hexan pentolon 2=Levuloza (cetonă, alcool primar și secundar).

Aldehidele-alcoolĭ, carĭ se găsesc în natură, sunt maĭ tot-d'a-una împreună în fructele dulcĭ. Principalele sunt următórele:

Glucoza.

Glucoza a fost estrasă maĭ întâĭ de *Loewig* și *Proust*. Ea se găsesce în cantitate mare în natură: maĭ tóte fructele dulcĭ, (precum:

strugurii, prunele, portocalele, etc.), de asemenea mana, mierea, zaharul și glucosiḍiĭ, conțin glucoză. Afară de acestea glucoza se maĭ găsesce și în corpul animalelor precum și în urina persónelor carĭ sufer de diabet zaharat.

Preparația. Glucoza se estrage din mustul strugurilor în modul următor:

Mustul se filtréză, se decoloréză cu cărbune animal, se concentréză prin evaporare și glucoza se depune în mase compacte cristaline. Aceste cristale se tratéză cu etanol rece, care le spală de urmele de levuloză, pe care le conțin.

De regulă glucoza se prepară din zachăr saŭ din amidon (scrobélă). Zachărul fiert cu H Cl saŭ $SO_4\ H_2$ se desface în glucoză și levuloză (zachăr intervertit). Din amestecul acestora se scóte glucoza după cum s'a descris maĭ sus, după ce s'a scos maĭ întâiŭ acidul sulfuric cu Ca $(OH)_2$.

In industrie glucoza se prepară din amidon, care se fierbe cu acid sulfuric. Și celuloza pusă în aceleașĭ condițiĭ, dă glucoză.

Proprietățĭ. Glucoza e o substanță solidă incoloră, cu gust dulce (de 2 $^1/_2$ orĭ maĭ puțin dulce de cât zacharul). Ea cristalizéză cu o moleculă de apă, se înmóie la 60°, se topesce la 86° și perde apa de cristalizație la 110°. Cristalizată fiind din o soluțiune făcută cu metanol (alcool metilic), ea se depune în prisme micĭ anhidre, carĭ se topesc la 146°. Ea deviază planul de polarizație la drépta cu +56°.

Glucoza, avênd în moleculă pe lângă funcțiunea aldehidică și un grup alcoolic primar și 4 grupurĭ secundare, póte da nascere la maĭ mulțĭ derivațĭ. Ast-fel:

1. Prin hidrogenare ne dă un alcool hexaacid:

$$\underset{\text{Hexanpentolal=Glucoza.}}{C_6\ H_{12}\ O_6} + H_2 = \underset{\text{Hexanhexol=Manita.}}{C_6\ H_{14}\ O_6}$$

2. Prin oxidație obținem următoriĭ aciḍĭ:

$$\underset{\text{Glucoza.}}{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ 2(CH.\ OH)_4 \\ | \\ CH.O \end{array}} + O_2 = \underset{\substack{\text{Hexanpentoloic=} \\ \text{Acid gluconic saŭ manitic.}}}{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ 2(CH.\ OH)_4 \\ | \\ CO.OH \end{array}} \quad \Bigg| \quad \underset{\text{Glucoza.}}{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ 2(CH.OH)_4 \\ | \\ CH.O \end{array}} + 3O_2 = \underset{\substack{\text{Hexantetroldioic=} \\ \text{Acid zacharic.}}}{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ 2(CH.OH)_4 \\ | \\ CO.OH \end{array}} + 2H_2\ O$$

3. Cu clorurele acide saŭ cu aciḍiĭ, glucoza póte da eterĭ tetrasubstituițĭ:

$$\underset{\text{Glucosa.}}{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ (CH.OH)_4 \\ | \\ CH.O \end{array}} + \underset{\text{Clorura de etanoil (acetil).}}{4\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.Cl \end{array}} = \underset{\substack{| \\ CH.O}}{C_5\ H_6} < \begin{array}{l} OH \\ (O-CO-CH_3)_4 \end{array} + 4H.Cl$$

Hexan pentolal tetra etanoic = Tetraacetina glucozeĭ.

Biblioteca Centrală Pedagogică București

Al 5-lea oxidril al glucozeĭ nu s'a putut înlocui de cât în eteriĭ micștĭ, precum sunt următorii:

$C_6 H_7 O.Cl.(SO_4H)_4$ — Hexantetrolal clorat tetra sulfonic (Eterul cloro-sulfuric al glucozeĭ).

$C_6 H_7 O.Cl.(C_2 O_2 H_3)_4$ — Hexantetrolal clorat tetra-etanoic (Eterul cloroacetic al glucozeĭ).

$C_6 H_7 O.(AzO_3)(C_2 H_3 O_2)_4$ — Hexan tetrolal nitrat tetra etanoic (Eterul azoto-acetic al glucozeĭ).

4. Glucoza se combină cu uniĭ oxiḑĭ metalicĭ; ast-fel avem compușiĭ următorĭ:

$$C_6 H_{12} O_6, Ca O ; C_6 H_{12} O_6, Ba O.$$

Glucoza în contact cu Na Cl, depune un compus cristalizat a căruĭ formulă este: $(C_6 H_{12} O_6)_2$, $Na Cl + H_2 O$.

La 170° glucoza perde o moleculă de apă transformându-se în *glucozan*, care e analog *manitanuluĭ* și *dulcitanuluĭ*.

$$\underset{\text{Glucoza.}}{C_6 H_{12} O_6} = \underset{\text{Glucozan.}}{C_6 H_{10} O_5} + H_2 O.$$

La temperaturĭ maĭ înalte ea dă *caramel* (zahar ars) și în urmă se distruge.

Întrebuințarea. Glucoza e fórte întrebuințată în industrie pentru a înlocui zaharul. Cu glucoza se fac siropurĭ, licoruri, se îndulcesce vinul, etc.

Levuloza

Levuloza, se găsesce tot-d'a-una împreună cu glucoza. Ea se prepară în modul următor: Mierea, saŭ zaharul intervertit, tratate cu hidrat de calciŭ daŭ nascere la glucozat de calciŭ, și levulozat de calciŭ. Acesta din urmă fiind insolubil în apă se separă de primul prin filtrare. Levulozatul de calciŭ pus în apă, în care se introduce un curent de CO_2, dă levoluză și carbonat de calciŭ.

Levoluza se maĭ prepară lăsând să fermenteze o soluțiune apósă de miere. Glucoza se distruge maĭ iute prin fermentație de cât levuloza. După ce tótă glucoza s'a distrus, se concentréză soluțiunea și se obține levuloza.

Proprietățĭ. Levuloza este de obiceiŭ lichidă; s'a obținut și cristalizată în ace fine mătăsóse. Ea se disolvă în apă și în alcool diluat și este maĭ dulce de cât glucoza.

Levuloza deviază planul de polarizație la stânga cu 106° (la 15°). Puterea de deviațiune scade cu crescerea temperatureĭ, ast-fel: la 90° este numaĭ —5°.

Levuloza dă compușĭ analogĭ cu aĭ glucozeĭ, iar prin oxidațiune dă *acidul mucic* isomer cu acidul saharic.

Afară de glucoză, levuloză și galactoza se maĭ cunosc din acéstă grupă: *gențianoza*, *formoza*, *eucalina* și *sorbina*.

Bioze saŭ Biglucoze = Zacharoze.

$$C_{12}\,H_{22}\,O_{11} = C_{12}\,H_{14}\,O_3\,(OH)_8.$$

Se numesc zacharoze nisce substanțe, a căror proprietate comună este de a se desface prin hidratare în două molecule de corpurĭ din grupul glucozelor saŭ levulozelor, prin urmare ele pot fi considerate ca anhidride ale acestora.

$$\begin{matrix} C_6\,H_7\,O \equiv (OH)_4 \\ \qquad > O \\ C_6\,H_7\,O \equiv (OH)_4 \end{matrix} + H_2\,O = 2C_6\,H_{12}\,O_6$$

Melezitoza (din *pinus larex*). 2 mol. glucoză.

$$\begin{matrix} C_6\,H_7\,O \equiv (OH)_4 \\ \qquad > O \\ C_6\,H_7\,O \equiv (OH)_4 \end{matrix} + H_2\,O = C_6\,H_{12}\,O_6 + C_6\,H_{12}\,O_6$$

Zaharoza (zacharul). Glucoză. Levuloză.

Din cauza acésta ele se maĭ numesc și *bioze*. Se cunosc până acuma următórele corpurĭ maĭ principale din acéstă grupă: *Zacharoza*, *lactoza*, precum și *maltoza*, *melitoza*, *trehaloza* și *sinantroza*. Ele se extrag din plante și animale.

Zacharoza (Zacharul).

Istoricul. Zacharul se cunósce încă din anticitate, *Alexandru cel Mare* l'a adus în Europa din Indiĭ. Cultura trestieĭ de zachar s'a introdus în America în secolul al XV-lea. *Marggraf* descoperi zacharoza în sfecle (1745) și nu mult după acésta începu să se fabrice zacharul în Europa.

Starea naturală. Zacharoza se găsesce în trestia de zachăr, în sfecle, în morcovĭ, în multe fructe (zarzăre, piersecĭ, prune, smeură), în trunchiurile de mesteacăn, în porumb, etc. Mana de *Sinaĭ* (Egipet) este o plantă numită *tamarix manifera*, care conține 52% zachar. Zacharoza nu s'a găsit în corpul animalelor.

Preparația. Zaharoza se estrage din trestia de zachăr și din sfecle. Din acestea se scóte sucul zacharat în modul următór:

a) Trestia este stórsă de sucul sĕŭ fiind trecută între două cilindre metalice apropiate, care se învîrtesc în sens invers.

b) Sfeclele sunt tăiate prin aparate speciale în fire subțirĭ cu formă prismatică. Acestea, lăsate fiind cât-va timp în apă, daŭ prin osmoza zacharul lor, care se disolvă. Apa cu zachar este separată prin presă.

Aceste sucurĭ zacharate sunt concentrate la cald și tratate cu hidrat de calciŭ pentru a neutraliza aciziĭ vegetalĭ.

Se filtréză și excesul de calciŭ se depărtéză printr'un curent de CO_2. Soluțiunea se decoloréză prin cărbune animal, se evaporéză și se concentréză în urmă în vid, încălzită fiind cu vaporĭ sub presiune.

Soluțiunile concentrate, răcite în forme conice, depun zacharul sub forma de căpățâni.

Proprietăți. Zacharoza e corp solid, cristalizat în prisme clinorombice, cu densitatea 1,6. Ea se topesce la 160°, este dextrogiră (+64°,1 , la 20°) și fórte solubilă în apă.

Incălțită la 200° se transformă în un corp brun numit *caramel*, cu care se coloréză licorurile. La o temperatură mai înaltă zacharoza se discompune dând un carbon fórte curat și dur.

Zacharoza póte funcționa ca alcool octacid; ast-fel cu AzO_3H dă eterul tetranitric, care e o substanță fórte explozibilă, iar cu clorura de etanoil dă eterul octaetanoic, o substanță albă insolubilă în apă:

$C_{12}H_{14}O_3(OH)_4(O—AzO_2)_4$ — Eterul tetranitic al zacharozei.

$C_{12}H_{14}O_3.(O\,CO—CH_3)_8$. — Eterul octoetanoic al zacharozei.

Prin acțiunea acizilor minerali (*Biot* 1833) saŭ a fermentului berei (*Dubrunfaut* 1832), zacharoza se transformă în glucoză și levuloză. Transformarea acésta se numesce *intervertirea zacharului*.

Cu Ca O dă zacharați de calciŭ solubili cari aŭ formulele următóre: $C_{12}H_{14}O_3(OH)_8.CaO$; $C_{12}H_{14}O_3(OH)_8.2CaO$;

$C_{12}H_{14}O_3.(OH)_8.3CaO$.

Lactoza

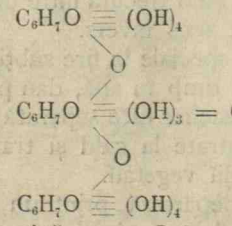
Se găsesce în micĭ cantități în fructele arboreluĭ, care produce cauciucul, în fasole și cu deosebire în lapte.

Prepararea. Laptele mamiferelor, după ce s'a scos prin chiag și în urmă prin căldură *caseina* și *albumina* (caşul și urda), lasă un zer, în care se află numaĭ sărurile din lapte și lactoza. Acest zer depune prin concentrare cristale de lactoză. Cristalele acestea redisolvate în apă și decolorate cu cărbune animal, daŭ lactoză curată.

Lactoza cristalizéză în prisme rombice drepte cu o moleculă de apă. La 140° perde apa de cristalizare, devine brună și se topesce la 205°. Are un gust puțin dulce, se disolvă în 6 părți apă și este insolubilă în etanol.

Lactoza dă un eter octoetanoic ca și zacharoza și un eter pentaazotic ($C_{12}H_{14}O_3(OH)_3(O.AzO_2)_5$) care se topesce la 139° și explodéză la 155°.

Trioze = Triglucoze.



Se cunosc până acuma *Rafinosa* și *Melesitosa*. Ele se desfac prin hidratare în modul următor:

$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

Glucosa — Levulosa — Galactosa

După Maguenne (1890) *Dextrina* e o triosă.

Alcoolĭ poliglucozicĭ.

$(C_6 H_{10} O_5)n$.

Se cunosc în natură maĭ multe corpurĭ, carĭ prin reacțiunea lor dovedesc a fi produse prin deshidratarea maĭ multor molecule de glucoză. In acéstă grupă avem: *amidonurile, gomele* și *celulozele.*

Amidonurile sunt substanțe cu aceleașĭ caractere, carĭ există în plante, dintre carĭ unele fórte rĕspândite ca *amidonul (amilul)*, iar altele maĭ puțin rĕspândite ca: *lichenina*, în mușchiul de Islanda *(cetraria Islandica)*, *inulina* în *inula helenum* și *glicogenul* în ficatul animalelor.

Amidonul

Amidonul saŭ *amilul* se găsesce în o mulțime de plante, sub forma de celule eliptice al căror diametru variază de la $0^{mm},002$ până la $0^{mm},185$.

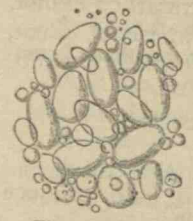


Fig. 198. Amidon.

Fig. 199. Feculă.

Fig. 200. O celulă de amidon umflată și crĕpată prin apă.

Ast-fel se găsesce în grâŭ, porumb, secară, etc. și în cartofĭ, când pórtă numele de *feculă.*

Amidonul se prepară din grâŭ în douĕ moduri:

a) Punênd grâul în apă și lăsându-l să putrédéscă. Materiile azotate (glutenul) se distrug prin fermentație, iar amidonul rĕmâne neatins și se izolézăîn modul următor:

Fig. 201. Prepararea amidonuluĭ.

Fig. 202. Prepararea feculeĭ.

Grâul putrezit se introduce în saci și se sdrobesce sub apă. Tărâța (celuloza) rămâne în sac, iar amidonul este scos de apă și se depune în pulbere fină.

b) Se ea făina și se face un aluat cu apă. Acesta se frământă într'un curent de apă (fig. 201), care ia amidonul și-l depune pe când glutenul rămâne în mână. Acest procedeŭ este cu mult mai bun, fiind-că nu infectéză atmosfera ca primul și din causă că glutenul obținut se întrebuințéză la facerea pâineĭ pentru diabeticĭ, saŭ amestecat cu făină, la facerea pastelor (macaróne, fidea, etc.).

c) Amidonul din cartofĭ (fecula) se prepară răzând cartofiĭ (fig. 202) pe o sită, unde sunt frământați cu apă. Fecula trece prin sită și se depune în vasul exterior.

Proprietăți. Amidonul este insolubil în apă și în alcool. Fierbându-l cu apă la 50°, o parte din el devine solubilă și se obține un lichid lipicios numit *cocă*. Coca filtrată dă un lichid, care tratat cu etanol, depune o pulbere albă, lipiciósă, solubilă în apă și în alcool diluat, numită *granuloză*. Amidonul, încălțit la 160°, se transformă într'o substanță solubilă, numită *dextrină*.

Acidul sulfuric diluat, transformă amidonul în glucoză.

Acidul sulfuric concentrat, amestecat cu amidonul, dă eterĭ fórte complecșĭ. S'a izolat eterul următor: $C_{42}H_{63}O_{30}(SO_4H)_3$.

Acest eter corespunde la următórea formulă, pentru amidon:

$$(C_6\ H_{10}\ O_5)_7 = C_{42}\ H_{70}\ O_{35}.$$

Se cunósce de asemenea eterul monoazotic $(C_6\ H_9\ (AzO_2)\ O_4)_n$ numit *xiloidina*.

Diastasa vegetală, adică substanța azotată, ce se estrage din orzul încolțit, pusă în contact cu amidonul, 'l transformă în două substanțe solubile: glucoza și dextrina, iar după cât-va timp se transformă și dextrina în glucoză. In acest mod în timpul germinațiuneĭ semințelor, amidonul insolubil din cotiledoniĭ acestora se transformă în glucoză, cu care se nutresce planta mică până la desvoltarea radiceleĭ și gemuleĭ.

Coca de amidon se coloréză în albastru cu cantități micĭ de iod. Acéstă colóre dispare când o încălțim și reapare când o rĕcim.

Formula sa pare a fi $(C_6H_{10}O_5)_8I$ și $(C_6\ H_{10}\ O_5)_8\ I_2$. (Bouvier și Mylius, 1892).

Gomele cuprind: *arabina*, care formézĕ goma arabică, *basorina*, care se găsesce pe *astragalĭ* și *dextrina*.

Dextrina, se prepară după cum am vĕdut mai sus, prin deshidratarea amidonuluĭ, saŭ prin încălțirea luĭ la 170°—200°. Ea e o substanță solidă, solubilă în apă, dând o soluțiune cleiósă numită *ciriș*.

Dextrina nu fermentéză și nu reduce sărurile metalice. Fiartă cu acidiĭ diluați dă glucoza.

Celuloza

Celuloza este substanța, care formézĕ scheletul vegetalelor. Ea se găsesce sub numele de *tunicină* și în regnul animal la *tunicerĭ* și *ascidiĭ*.

Celuloza se găsesce în stare destul de curată în mĕduva de soc, în bumbac, etc. Ea se prepară ferbênd aschiĭ de lemn cu o soluțiune apósă de sulfit și carbonat de sodiŭ. Celuloza formată se spală cu apă distilată (procedeul *Alexéyeff*). Hârtia svedézĕ de filtrat este celuloză curată.

Celuloza e o substanță albă, insolubilă în apă, alcool și oleu rĭ, cu densitatea 1, 5. Ea se disolvă în licórea cuproamoniacală (vedĭ pag. 185).

O soluțiune de $Zn\ Cl_2$ transformă celuloza în o materie analogă amidonuluĭ, care se coloréză în albastru prin iod și se transformă în glucoză prin căldură.

Acidul sulfuric concentrat disolvă celuloza și, după o ferbere de maĭ multe ore, o transformă în glucoză.

Celuloza, muiată în acid sulfuric concentrat și spĕlată imediat în apă dă *hidrocelulóza*: $(C_6\ H_{10}\ O_5)_2\ H_2\ O$, numită și *pergament vegetal*.

Acésta e o substanță translucidă, maĭ tenace de cât hârtia.

Acidul azotic concentrat transformă celuloza într'un eter hexanitric numit *piroxil*, a cărui formulă este: $C_{12}\ H_{14}\ O_4\ (O.Az\ O_2)_6$.

Acéstă substanță insolubilă în etanol și eter, este fórte explozibilă.

Dacă tratăm celuloza (bumbacul) cu azotat de potasiŭ și acid sulfuric, se obține o substanță fórte explozibilă, solubilă în etanol și eter, care e un amestec de celuloza tetranitrică: $C_{12}\ H_{16}\ O_6\ (O.AzO_2)_4$ și celuloza pentanitrică: $C_{12}\ O_{15}\ O_5\ (O.Az\ O_2)_5$. Soluțiunea acesteĭ substanțe într'un amestec de etanol și eter se numesce *colodiŭ* și se întrebuințézĕ în medicină pentru acoperirea și lipirea rănilor și în fotografie pentru acoperirea sticleĭ cu o peliță care se face sensibilă prin clorura saŭ bromura de argint.

Acéstă substanță udată cu o soluțiune etanolică de camfor și comprimată cu putere, dă o masă compactă care se póte colora și lucra cu ușurință, numită *celuloid*.

Cu acésta se imitézĕ ivoriul și bagaua. Acéstă substanță, fiind aprinsă, arde fără explozie.

Fermentațiunĭ

S'a observat încă de mult, că mustul de póme (struguri, prune, mere) lăsat în contact cu aerul spumegă prin desvoltarea gazuluĭ $C\ O_2$, iar lichidul conține în locul glucozeĭ, care a dispărut, etanol. Acest lucru se numesce de obiceiŭ ferberea mustuluĭ. In modul acesta se prepară vinul, rachiul de prune (țuica), tescovina și vinul de mere și pere.

Se scie de asemenea, că vinul lăsat în contact cu aerul se oțetesce prin faptul că etanolul (alcoolul etilic) sĕŭ se transformă în etanoic (acid acetic). Laptele lăsat în aceleași condițiunĭ se înăcresce și

s'a vĕdut și în acest caz că zahărul din lapte (lactoza) dispare și e înlocuit prin Propanoloic (acidul lactic).

Acelaș acid lactic se produce la facerea borșuluĭ din tărâțe saŭ la înăcrirea (murarea) castraveților și a verzeĭ. Acidul lactic în acest caz se formézĕ prin descompunerea glucozeĭ, care s'a format prin hidratarea amidonuluĭ.

De asemenea orĭ-ce substanță organică (lemne, cadavre, etc.) putrezĕsce eliminând: amoniac, hidrogen sulfurat, CO_2 și H_2O. Tóte aceste transformărĭ se numesc *fermentațiunĭ*.

Cauza lor a fost cunoscută de curênd. *Pasteur* încă de la 1859 a dovedit că în tóte aceste transformărĭ se petrece un act vital și anume: în fie-care din aceste cazurĭ se află o plantă monocelulară microscopică, care adusă de aer, se desvoltă, trăesce și se înmulțesce fórte iute. Aceste plante s'aŭ numit fermenți; ele sunt de maĭ multe feluri și pot da nascere la următórele fermentațiunĭ:

1) *Fermentațiunea alcoolică* se produce prin o plantă microscopică numită *sacharomyces cerevisiae* (drojdia de bere) care se nutresce cu glucoza, și escretézĕ etanol (alcool etilc) și CO_2. Ea este causa principală a fermentațiuneĭ alcoolice, prin care se obțin vinul, berea, țuica, rachiurile, romul și tóte bĕuturile spirtóse fermentate. In timpul vieței lor acești fermenți maĭ produc un principiŭ activ, solubil în apă numit *invertina*, care are proprietatea de a hidrata zacharoza saŭ amidonul și a le transforma în glucoză. Glucoza formată este transformată de fermentul organisat (sacharomyces cerevisiae) în etanol și CO_2. Invertina se numesce *ferment solubil* saŭ *neorganizat*.

La facerea pâineĭ, când aluatul dospesce, se petrece tot o fermentație alcoolică. Drojdia întrodusă în aluat, prin invertină, transformă puțin amidon în glucoză, și acésta e transformată în urmă în CO_2 și etanol. Aceste corpurĭ se dilată, fac ca aluatul să créscă în cuptor, și se pierd din causa căldureĭ.

Transformarea glucozeĭ în etanol se represintă prin formula urmĕtóre:

$$C_6 H_{12} O_6 = 2C_2 H_5 OH + 2CO_2.$$

Pasteur a dovedit că pe lângă acestea se maĭ formézĕ și alte substanțe străine ca: propantriolul 1. 2, (glicerina), butandioicul (acidul succinic), propanol 1 (alcool propilic), metil 2 propanol (alcool butilic) și cu deosebire metil 2 butanol 4 (alcoolamilic).

Fermentațiunea acetică se produce printr'un ferment organisat, numit *mycoderma aceti*, care se nutresce în timpul vieței cu etanol (alcoolul etilic) din vin saŭ rachiurĭ (ce conțin numaĭ 20% etanol) și excretézĕ etanoic (acid acetic). Oțetul este vin în care etanolul a fost înlocuit cu etanoic (acid acetic).

Fermentațiunea lactică, se produce printr'un ferment special *mycoderma lactis* care desface maĭ întâiŭ lactoza în galactosă și glucoză și pe acestea în propanoloic (acid lactic). Odată cu formarea propanoloiculuĭ în lapte, caseina (cașul) se închégă și se produce lapte acru.

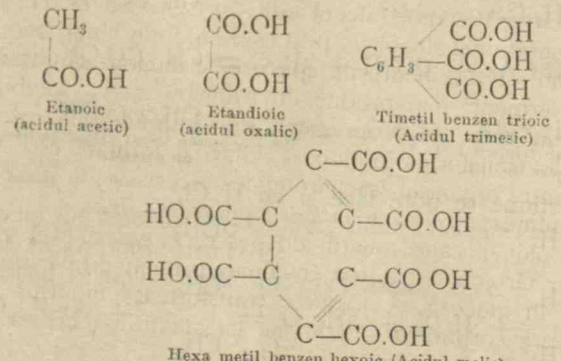
Fermentațiune putredă, prin care se discompun substanțele azo-

tóse, dând ca producte ultime: Az H_3, H_2S, CO_2 și H_2O, se datoresce unor plante microscopice, numite *bacterii*, care consumă substanțele azotóse și le transformă în corpuri din ce în ce mai simple până când se reduc la aceste ultime corpuri.

Acizii

Se numesc acizi corpurile cari, se formézá prin oxidația alcoolilor primari sau a aldehidelor. Acéstă oxidație consistă în a înlocui 2H prin O în grupul alcoolic (—CH_2.OH se transformă în — CO.OH). sau a înlocui H prin OH în grupul aldehidic (—CO.H se transformă în —CO.OH).

Grupul —CO.OH caracteriséză funcțiunea acidă și se numesce *carboxil*. El póte fi substituit odată sau de mai multe ori în locul hidrogenului din hidrocarburele aciclice sau ciclice. Pentru a numi un acid ne servim de numele hidrocarburei, terminat prin sufixul *oic* odată, ori de mai multe ori, după cum carbonilul se repetă de mai multe ori, d. e:



Hexa metil benzen hexoic (Acidul melic).

Bazicitatea acizilor se socotesc după numĕrul carboxililor, ce se află în molecula lui; astfel acidul acetic (cu un CO.OH) este *monobazic*, acidul oxalic (cu 2CO.OH) *bibazic*, acidul trimesic *tribazic* și acidul melic, *hexabazic*.

Preparația. Metodele generale, prin care se prepară acizii sunt fórte numeróse; principalele sunt următórele:

1. Prin oxidația grupurilor alcoolice primare și a grupurilor aldehidice:

a) CH_3 | CH_2.OH + O_2 = CH_3 | CO.OH + H_2O.

Etanol (alcool etilic) — Etanoic (acid acetic)

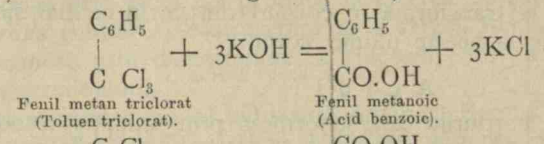
2 CH_2OH | CH_2OH + $3O_2$ = $CO.OH$ | $CO.OH$ + $2H_2O$

Etandiol 1. 2 (Glicol). — Etandioic (Acid oxalic).

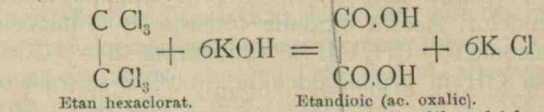
b) $2C_9H_5$.CHO + O_2 = $2C_6H_5$.CO.OH

Fenil metanal (aldehidă benzoică) — Fenil metanoic (acid benzoic)

2. Tratând cu hidrat de potasiŭ derivaţĭ triclorat ai hidrocarburelor, în care clorul e legat la acelaş atom de carbon:

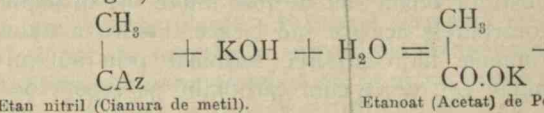


Fenil metan triclorat (Toluen triclorat). — Fenil metanoic (Acid benzoic).

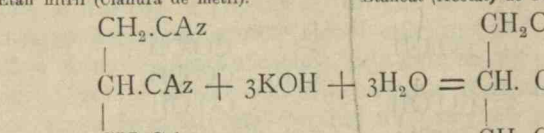


Etan hexaclorat. — Etandioic (ac. oxalic).

3. Tratând cu KOH cianurile radicalilor hidrocarbonaţĭ (Reacţiunea luĭ *Pelligot*):

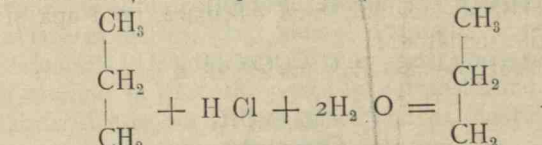


Etan nitril (Cianura de metil). — Etanoat (Acetat) de Potasiŭ



Metil 3 pentan trinitril 1. 5. 3.$_1$ (Tricianura de alil). — Metil 3 pentan trioat (Tricarbalilat) de potasiŭ.

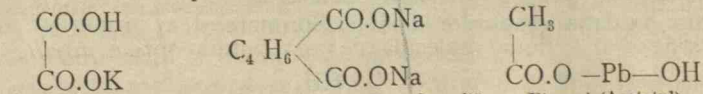
Acéstă reacţiune se póte face şi cu H Cl.



Butan nitril (Cianura de propil) — Butanoic (Acidul butiric)

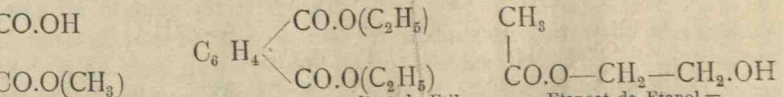
Proprietăţĭ. Intre reacţiunile acizilor cele maĭ principale sunt următórele:

1. Cu bazele eĭ pot da săruri acide, neutre saŭ bazice:



Etandioat monopotasic = Oxalatul monopotasic (Oxalatul acid de potasiŭ). — Dimetil benzen dioat de sodiŭ = Ftalatul bisodic (Ftalatul neutru de sodiŭ). — Etanoat (Acetatul) bazic de plumb.

Tot ast-fel cu alcoolii daŭ eterĭ acizi, neutriĭ saŭ alcoolicĭ; d. e.



Etandioat monometilic = Oxalatul monometilic (Oxalatul acid de metil). — Dimetil benzen dioat de Etil = Ftalatul dietilic (Ftalatul neutru de etil). — Etanoat de Etanol = Etandiol monoetanoic (Monoacetina glicoluluĭ).

2. Pentaclorura de fosfor înlocuesce OH dintr'un acid prin clor;

a) $\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OH\end{matrix} + Ph\ Cl_5 = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.Cl\end{matrix} + Ph\ OCl_3$

Etanoic (acid acetic). Clorura de etanoil (acetil)

b) $C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + 2Ph\ Cl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.Cl\\CO.Cl\end{matrix} + 2PhOCl_3 + 2HCl$

Dimetil benzen dioic (acid ftalic). Clorura de dimetil benzen dioil (ftalil).

3. Acidii (sau sărurile lor), calcinați cu oxidul sau hidratul de calciu, perd CO_2 din grupul carboxil și dau hidrocarbure mai puțin avute în carbon, de cât acidul:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O\\CO.O\end{matrix}>Ca + Ca(OH)_2 = 2CH_4 + 2CO_3\ Ca$$

Etanoat (acetat) de calciu. Metan

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}>Ca + Ca(OH)_2 = C_6H_6 + 2CO_3Ca.$$

Dimetil benzen dioat (Ftalat) de calciu. Benzen

4. Sărurile de amoniu ale acidilor, fiind calcinate, perd apa și se transformă în corpurile următóre:

a) Pierdênd o moleculă de apă dau *amide*, d. e.:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O.Az\ H_4\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.Az\ H_2\end{matrix}$$

Etanoat (Acetat) de amoniu. Etanamida=Acet-amida (acetil amida)

$$\begin{matrix}CO.O.Az\ H_4\\|\\CO.O.Az\ H_4\end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix}CO.Az\ H_2\\|\\CO.Az\ H_2\end{matrix}$$

Etandioat (Oxalat) de amoniu. Etandiamida=Oxamida (oxalil diamida).

b). Perdênd o a doua moleculă de apă putem obține *nitrili*.

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.Az\ H_2\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\CAz\end{matrix}$$

Etanamida. Etan nitril=Acetonitril (cianura de metil).

$$\begin{matrix}CO.Az\ H_2\\|\\CO.Az\ H_2\end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix}C\ Az\\|\\C\ Az\end{matrix}$$

Etandiamida. Etandinitril=Cianogenul (dinitrilul).

ACADEMIA DE ARHITECTURA BIBLIOTECA

Acidii monobazici.

Starea naturală. Acești acidi sunt fórte răspândiți în natură atât în plante cât și în animale. Ei se găsesc în stare liberă saŭ în combinațiuni cu glicerina saŭ alți alcooli. Ast-fel metanoicul (acidul formic) există în furmici, urzici, sudóre, etc. Etanoicul (acidul acetic) dimpreună cu mulți dintre homologii sĕi, precum și octodecenoicul (acidul oleic) și fenil metanoicul (benzoic), s'aŭ găsit în seul cu care e unsă lâna oilor (*Buisine* 1886). Materiile grase sunt eterii propantrioluluĭ (glicerineĭ) cu mai toți acidii grași și în special cu hexadecanoicul (acidul palmitic), heptadecanoicul (margaric), octodecanoicul (stearic) și octodecenoicul (oleic). Fenil metanoicul (acidul benzoic) există în smirnă și urinele ierbivorilor. Fenil propenoicul (acidul cinamic) se găsesce în scorțișóră *(cinamomum aromaticum).*

Preparația. Afară de procedeele generale, descrise mai sus, mai avem următórele:

1. Prin acțiunea hidratuluĭ de potasiŭ asupra alcoolilor monoacidi:

$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3-CH_2OH} + KOH = \underset{\text{Etanoat de potasiŭ.}}{CH_3-CO.OK} + 2H_2$$

2. Făcênd să lucreze CO_2 asupra compușilor organometalicĭ aĭ potasiuluĭ:

a) $\underset{\text{Metan monopotasiŭ (Metilura de potasic).}}{CH_3K} + CO_2 = \underset{\text{Etanoat de potasiŭ.}}{CH_3-CO.OK}$ (*Wanklyn* 1859).

b) $\underset{\text{Benzen monobromat.}}{2C_6H_5Br} + Na_2 + 2CO_2 = 2C_6H_5-CO.ONa + 2NaBr$

Fenil metanoat (Benzoat) de sodiŭ *Kekule* 1866

3. Acidii corespundĕtori hidrocarburelor ciclice se obțin trecênd CO_2 într'o hidrocarbură, în presența clorureĭ de aluminiŭ:

$$\underset{\text{Benzen}}{C_6H_6} + CO_2 = \underset{\text{Fenil metanoic.}}{C_6H_5.CO.OH}$$

Reacțiunea se petrece în modul următór:

a) $C_6H_6 + Al_2Cl_6 = Al_2Cl_5-C_6H_5 + HCl$

b) $Al_2Cl_5-C_6H_5 + CO_2 = C_6H_5-CO.O-Al_2Cl_5$

c) $C_6H_5-CO.O-Al_2Cl_5 + HCl = C_6H_5-CO.OH + Al_2Cl_6$

Se mai cunosc încă următórele două metóde:

4. Făcênd să lucreze CO asupra alcoolaților de potasiŭ (Froelich):

$$\underset{\text{Etanol potasic.}}{CH_3-CH_2.OK} + CO = \underset{\text{Propanoatul de potasiŭ.}}{\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\CO.OK\end{matrix}}$$

Prin acéstă metodă se obțin în tot-d'a-una acidi, carĭ aŭ cu un atom de carbon mai mult de cât alcoolul întrebuințat.

5. Tratând derivații mono-sau bisodici ai etanoatului de etil cu iodure alcaline:

a) CH_2Na | $CO.O(C_2H_5)$ + C_2H_5I = C_2H_5 | CH_2 | $CO.O(C_2H_5)$ + Na I

Sodiu etanoat de etil. — Butanoatul (Butiratul) de etil.

b) $CHNa_2$ | $CO.O\,C_2H_5$ + 2 CH_3I = $CH(CH_3)_2$ | $CO.O.C_2H_5$ + 2 Na I

Disodiu-etanoat de etil. — Metil 2. Propanoat (Isobutiratul) de etil.

Proprietățile generale. Acizii monobazici prezintă aceleași relațiuni între temperaturile de fierbere și topire, pe cari le-am observat la alcooli și hidrocarbure. Și la ei se observă că acizii cu catenă arborescentă ferb la temperaturi mai scăzute de cât cei cu catenă liniară și cei nesaturați ferb mai sus de cât cei saturați. Tabelul următor ne arată principalii acizi monobazici și constantele lor:

		Densitatea	Temperatura topirei	Temperatura fierberei
liniari	Metanoic (Acidul formic) . . . $H-CO.OH$	1,22	8°,6	99°
	Etanoic (Acidul acetic) . . . $CH_3-CO.OH$	1,05	16°,7	118°
	Propanoic (Acidul propionic) . $CH_3-CH_2CO.OH$	0,99	—	140°
	Butanoic (Acidul butiric) . . . $CH_3-(CH_2)2.CH.OH$	0,96	—	161°
	Pentanoic (Acidul valerianic) . $CH_3-(CH_2)3.CO.OH$	0,96	20°	185°
	Hexanoic (Acidul caproic) . . . $CH_3-(CH_2)4.CO.OH$	0,95	— 2°	205°
	Hexadecanoic (Acidul palmitic) $C_{16}H_{32}O_2$	—	62°	—
	Octodecanoic (» stearic) . $C_{18}H_{36}O_2$	—	69°,2	-
arborescenți	Metil 2 Propanoic (Acidul isobutiric) $(CH_3)_2=CH-COOH$	0,95	--	155°
	« 2 Butanoic (« isovalerianic) $(CH_3)_2=CH-CH_2-COOH$	0,95	—	174°
	« 2 Pentanoic (« isocaproic) $(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$	0,93	—	200°
normali nesaturați	Propenoic (Acidul acrilic) . . . $CH_2=CH-COOH$	—	7°	140°
	Buten 2 oic (Acidul crotonic) . $CH_3-CH=CH-CO.OH$	—	72°	182°
	Octodecenoic (Acidul oleic) . . $C_{18}H_{34}O_2$	—	14°	—
Ciclici	Fenil Metanoic (1) (Acidul benzoic) $C_6H_5-CO.OH$	1,29	120°	250°
	« Etanoic (Acidul α toluic) . . $C_6H_5-CH_2-CO.OH$	—	76°,5	262°
	« Propenoic (Acidul cinamic) . $C_6H_5-CH=CH-CO.OH$	—	131°	300°
	Naftil Metanoic (Acidul naftoic) . . $C_{10}H_7.CO.OH$ 1	—	160°	—
	« « « « . . « 2	—	182° peste	300°

(1) Sau și mai scurt *Toluenoic*.

Intre proprietățile chimice ale acestor acidĭ mai însemnate avem urmĕtórele:

1. Clorul, bromul și iodul se pot substitui în locul hidrogenuluĭ legat de carbon și nicĭ de cum în locul hidrogenuluĭ din grupul acid.

Reacțiunea se face în modul următor:

$$\underset{\text{Etanoic (Acid acetic).}}{\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OH\end{matrix}} + 3Cl_2 = \underset{\text{Triclor etanoic (Acid triclor-acetic).}}{\begin{matrix}C\,Cl_3\\|\\CO.OH\end{matrix}} + 3H\,Cl \text{ (}\textit{Dumas}\text{ 1840).}$$

Ast-fel se cunosc corpurile următóre:

$$\underset{\text{Etanoic monoclorat}}{\begin{matrix}CH_2\,Cl\\|\\CO.OH\end{matrix}}, \underset{\text{Etanoic diclorat}}{\begin{matrix}CH\,Cl_2\\|\\CO.OH\end{matrix}}, \underset{\text{Etanoic triclorat}}{\begin{matrix}C\,Cl_3\\|\\CO.OH\end{matrix}}, \underset{\text{Etanoic tribromat}}{\begin{matrix}C\,Br_3\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

2. Acidiĭ prin deshidratare daŭ *anhidride*, precum:

$$\underset{\text{Etanoic}}{\begin{matrix}2\,CH_3\\|\\2\,CO.OH\end{matrix}} - H_2O = \underset{\text{Oxid de etanoil = Anhidrida acetică}}{\begin{matrix}CH_3—CO\\CH_3—CO\end{matrix}}>O$$

$$\underset{\text{Fenil metanoic = Toluenoic}}{2C_6H_5 — CO.OH} — H_2O = \underset{\text{Oxid de fenil metanoil = Anhidrida benzoică.}}{\begin{matrix}C_6H_5—CO\\C_6H_5—CO\end{matrix}}>O$$

3. Distilând sărurile de calciŭ ale acestor acidĭ, obținem cetone:

$$\underset{\text{Etanoat de Ca}}{\left(\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O\end{matrix}\right)2.Ca} = \underset{\text{Propanon = Acetona.}}{\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix}} + CO_3\,Ca.$$

$$\underset{\text{Fenil metanoat saŭ Toluenoat (Benzoat) de calciŭ.}}{\begin{matrix}C_6H_5—CO.O\\C_6H_5—CO.O\end{matrix}}>Ca = \underset{\text{Difenil metanon = Benzofenona.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\|\\CO\\|\\C_6H_5\end{matrix}} + CO_3\,Ca.$$

4. Dacă distilăm sărurile de calciŭ ale acestor acidĭ, amestecate cu metanoat (formiat) de calciŭ, obținem aldehide, precum:

$$\underset{\text{Etanoat de Ca}}{\left(\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O\end{matrix}\right)2.Ca} + \underset{\text{Metanoat de Ca}}{\left(\begin{matrix}H_2\\|\\CO.O\end{matrix}\right)2.Ca} = \underset{\text{Etanal}}{\begin{matrix}CH_3\\|\\2CH.O\end{matrix}} + 2CO_3\,Ca.$$

5. Cu SO_4H_2 dau derivați sulfonici:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ SO_2 \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2—SO_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Etanoic sulfonic (acid acetosulfuric).

$$C_6H_5—CO.OH + \begin{matrix} OH \\ SO_2 \\ OH \end{matrix} = C_6H_4.(SO_3H)—CO.OH + H_2O$$

Toluenoic Sulfonic (acid benzosulfuric).

6. Acizii monobazici nesaturați se combină direct cu hidrogenul sau cu halogenii, transformându-se în acizi saturați:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Propenoic = Acid acrilic. — Dibrom 2. 3. Propanoic = Acid bibromopropionic.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ || \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Fenil 3 Propenoic = Acid cinamic. — Acid dibromo-fenilpropionic

Metanoicul = Acidul formic

H—CO.OH.

Istoricul. El a fost descoperit de *S. Fischer* la 1760 în furmicile roșii. *Gay-Lussac* și *Lorion* (1856) au arătat procedeul de a obține metanoicul (acidul formic) curat prin descompunerea eteruluĭ etandioic al propantrioluluĭ (oxalic al glicerineĭ).

Prepararția. Berthelot a făcut sinteza metanoiculuĭ înfierbântând într'un vas închis KOH cu CO:

$$KOH + CO = H—CO.OK$$

Metanoat (Formiat) de potasiu.

In cantități mari se prepară încălzind părți egale de etandioic cu propantriol; ast-fel se obțin până la 75% din cantitatea teoretică. In acest caz se formează un eter monoetandioic al propantrioluluĭ (Monooxalic al glicerineĭ), care se discompune în propantriol (glicerina), metanoic (acid formic) și CO_2:

$$\begin{matrix} CH_2.O—CO—CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + CO_2 + H—CO.OH$$

Propantriol monoetandioic 1. (Eterul monooxalic al glicerineĭ). — Propantriol = Glicerina. — Metanoic = Acid formic

Preparațiunea acésta se face în aparatul fig. 203. In retorta de sticlă

C se pune amestecul de etandioic și propantriol. Metanoicul se adună în R, iar prin țéva deschisă ese CO_2.

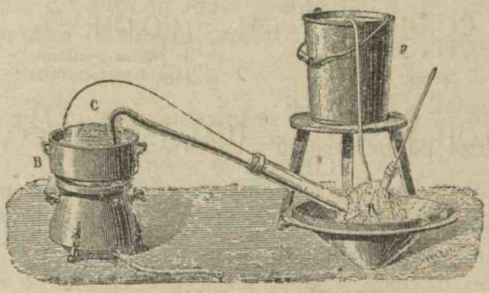


Fig. 203. Preparația metanoiculuĭ (acidulu ĭ formic).

Proprietăți. Metanoicul este corp lichid mobil, cu miros pătrundător și cu densitatea 1.23. La 0° se solidifică dând cristale, carĭ se topesc la + 8°,6. El fierbe la 99° și e fórte solubil în apă, etanol și etan oxietan (eter).

Acidul sulfuric îl transformă în apă și CO: $H\,CO.OH = H_2O + CO$. Vaporiĭ luĭ trecuțĭ printr'o țévă încălțită la 160°, se transformă în CO_2 și H.

Metanoatul (formiatul) de potasiŭ, încălțit la 250°, perde hidrogenul și se transformă în etandioat (oxalat) de potasiŭ.

Etanoicul = Acidul acetic.

$$CH_3—CO.OH.$$

Istoricul. El a fost găsit în oțet (*vinum acidum*) de *B. Valentin*, iar în secolul XVIII s'a obținut pur și cristalizat.

Preparația. Afară de sintezele generale descrise maĭ sus, s'a maĭ preparat etanoicul de *Melsens* (1844) din etanoicul triclorat (acidul triclor-acetic); acéstă preparație a fost cel d'întâiŭ exemplu de substituire a cloruluĭ prin hidrogen:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 3H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 3H\,Cl.$$

Etanoic triclorat (Acid tricloracetic). — Etanoic

In cantități marĭ se prepară etanoicul prin metódele următóre:

1. Oxidând etanolul prin negrul de platină. Pentru acésta se pune negrul de platină pe nisce farfurióre, carĭ se așédă pe rafturĭ într'o cameră făcută din lemn și sticlă, plină cu vaporĭ de etanol. Etano-

lul se oxidéză transformându-se în etanoic, după reacțiunea următóre:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \\ \text{Etanol} \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.OH \\ \text{Etanoic} \end{array} + H_2O.$$

Pentru o cameră de 40 m.c. se întrebuințéză 17 kgr. negru de platină, care oxidéză pe fie-care di 150 litri etanol.

2. Se mai prepară prin distilația uscată a lemnelor în vase închise; în acest cas se numesce *acid pirolignos*.

Lemnele tăiate în bucăți (cu o lungime de 60 cm.), se introduc într'un cazan de metal A, care are o capacitate de 1 m.c. și este încălțit pe cuptorul *f*. Productele distilațiunei trec prin nisce țevi metalice în răcitórele *B*, unde se condenséză și curg într'o cameră subterană în vasele *C*. Aceste producte sunt compuse din:

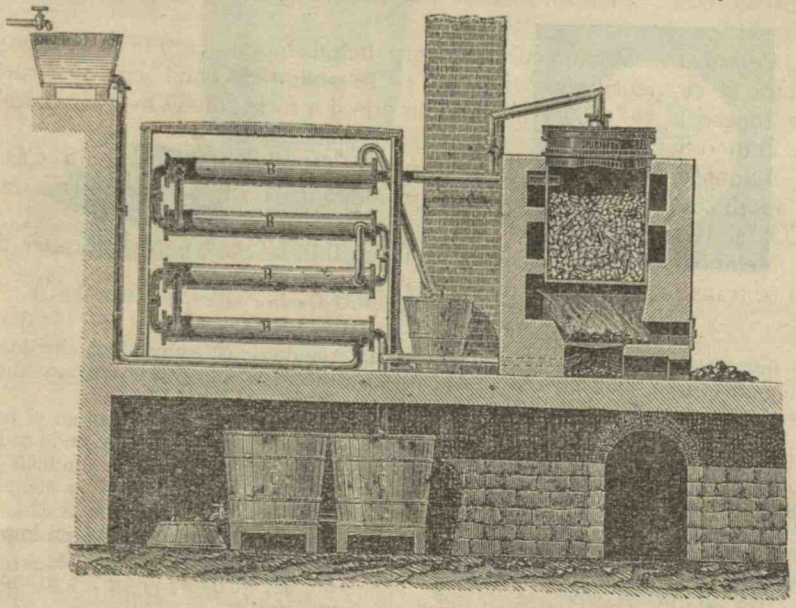


Fig. 204. Prepararea acidului pirolignos.

Gaze	27—30	la 100 kgr. lemne
Apă acidă	23—30	» » » »
Smólă	7—10	» » » »
Cărbune	28—30	» » » »

a) Gazele sunt amestecuri de hidrocarburi ca și gazul de iluminat. Ele sunt conduse în cuptorul *f*, unde sunt arse.

b) Apele acide sunt formate din apă, care conține etanoic, puțin metanoic și alți acizi grași, de aseminea metanol, etanoat de metil și fenoli.

c) Smólele sunt aprópe identice cu cele de la distilarea cărbunilor de pământ.

Apele se distilă pentru a se culege metanolul și în urmă sunt neutralizate cu apă de var. Se forméză etanoat de calciu, care rămâne disolvat. Solu-

ţiunea se ferbe, se evaporéză şi se calcinéză etanoatul de calciŭ rĕmas. Acesta rezistă la calcinare pe când substanţele străine sunt distruse şi carbonizate. El este disolvat din noŭ în apă, şi tratat cu H Cl. Etanoicul (acidul acetic) format se scóte prin distilare.

3. Putem să preparăm etanoicul şi prin distilarea oţetuluĭ, fie acesta natural (din vin) saŭ artificial (din etanol).

Oţetul se obţine prin fermentaţia acetică produsă de fermentul numit *mycoderma aceti*. Metoda cea maĭ practică pentru prepararea luĭ este următórea (*Schützenbach* 1823)

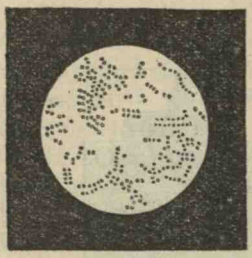


Fig. 205. Micoderma aceti.

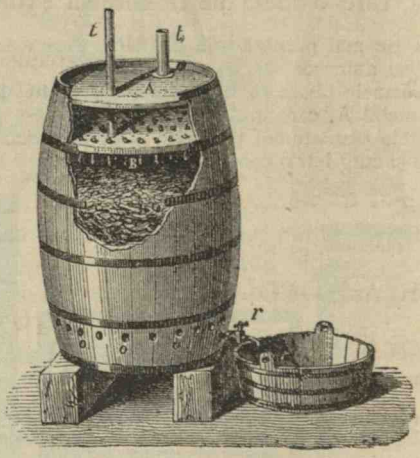


Fig. 206. Prepararea oţetuluĭ din etanol (alcool).

Intr'un butoiŭ (fig. 206) se maĭ pun afară de fundurile obicinuite încă alte douĕ fundurĭ găurite, unul în B şi altul d'asupra deschiderilor *o*. Intre aceste 2 fundurĭ se pun strujiturĭ de lemne, pe carĭ se află mycoderma.

Prin ţéva scurtă *t* se tórnă etanol diluat cu 90 părţĭ apă care conţine şi puţină zémă de cartofĭ, sfeclă saŭ orz. Etanolul ajunge pe fundul B, de unde cade picătură cu picătură peste strujiturile de lemn, din cauză că găurile funduluĭ B sunt astupate cu nisce sforĭ înodate. *Mycoderma* transformă etanolul în etanoic (acid acetic), care se adună pe fundul inferior, de unde se scóte prin deschiderea *r*. Aerul necesar vieţeĭ fermentuluĭ intră prin deschiderile *o*, se ridică încălţindu-se puţin, la partea superióră şi ese prin ţéva lungă *t*.

100 kgr. etanol consumĭ 69 kgr. oxigen din aer şi daŭ 129 kgr. 5 etanoic şi 35 kgr. 5 apă.

Proprietăţĭ. Etanoicul e un lichid mobil, cu densitatea 1,05 la 20°. El fierbe la 118°; prin rĕcire dă cristale, carĭ se topesc la 17°: Se combină cu o moleculă de apă pentru a da carberina etilică.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \quad / \; OH \\ C \text{—} OH \\ \quad \backslash \; OH \end{array}$$, corp lichid cu densitatea 1,075 la 15°.

Etanoicul dă numeróse sărurĭ cu metalele numite *Etanoaţĭ (acetaţĭ)*, carĭ se întrebuinţéză în comerţ şi în industrie.

Fenil metanoic = Toluenoic (Acidul benzoic).

$$C_6H_5—CO.OH.$$

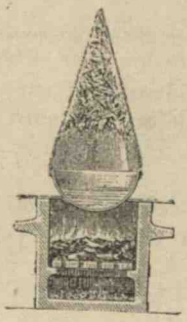


Fig. 207. Prepararea Fenil metanoiculuĭ.

El a fost găsit de *Blaize de Vigère* în smirnă *(styrax benzoin)*. Pentru a-l prepara încălḑim smirna pisată și amestecată cu nisip într'o capsulă de fer (fig. 207).

D'asupra capsuleĭ se pune o hârtie de filtru, găurită cu acul și acoperită cu un con de hârtie grósă. Acidul benzoic se subliméză în cristale la partea superióră a conuluĭ.

In industrie se prepară cantităţi marĭ de fenil metanoic tratând cu acid clorhidric acidul hipuric, extras din urina cailor.

$$CH_2.AzH—CO—C_6H_5 + HCl + H_2O = C_6H_5—CO.OH + \begin{vmatrix} CH_2—AzH_3Cl \\ CO.OH \end{vmatrix}$$

Toluen amid etaniloic = Acid hipuric (benzoil glicocol).

Fenil metanoic.

Clorura de amin etaniloic = Clorhidrat de glicocol.

Proprietăţĭ. Fenil metanoicul (acidul benzoic) cristalizéză în foiţe lucitóre saŭ în ace carĭ se topesc la 120° și distilă la 250°. El e fórte puţin solubil în apă și forméză sărurĭ numite *Fenil metanoaţĭ saŭ otluenoaţĭ (benzoaţĭ).*

Acidiĭ bibazicĭ.

Acești acidĭ sunt destul de numeroși. Mulţĭ dintre eĭ există în natură în diferite combinaţiunĭ. Maĭ însemnaţĭ între eĭ sunt următoriĭ:

Etandioicul = Acidul oxalic.

Istoricul. El a fost descoperit de *Savary* (la 1773). A fost studiat de *Scheele* (1784), iar sinteza luĭ din elemente s'a făcut de *Drechsel* (1868).

Starea naturală. El se găsesce în măcriș *(oxalis acetosa)* și în iască *(boletus ignarius)*. Sunt lichene în terenurĭ calcaróse, carĭ aŭ jumătate din greutatea lor Etandioat (oxalat) de calciŭ. El se maĭ găsesce ca etandioat de fer *(humboldtita)* și în corpul omuluĭ și al animalelor sub formă de etandioat de calciŭ. Câte odată, în stărĭ nenormale, urina conţine atât de mult etandioat de calciŭ, în cât acesta se depune în băsică, dând nascere la *calculi* saŭ pietre.

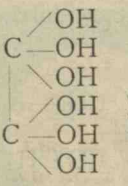
Preparația. Sinteza din elemente a etandioiculuĭ (acidulu ĭ oxalic) s'a făcut trecând CO_2 asupra potasiuluĭ:

$$2CO_2 + K_2 = \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix}$$

Etandioat dipotasic
= Oxalat de potasiŭ.

In cantități mari s'a preparat multă vreme prin oxidarea zacharuluĭ cu acid azotic. Acum însă se prepară încălțind rădătura de lemn cu KOH la 200° pe table de tuciŭ. Se obține ast-fel 4% etandioic și 0,5% metanoic (acid formic).

Proprietăți. Etandioicul cristaliséză cu $2H_2O$, ceea-ce pare a con firma faptul că în starea acésta el este o dicarberină $C_2\ O_4\ H_2 + 2H_2\ O = C_2(OH)_6$.



Cristalele luĭ sunt prisme monoclinice, carĭ, încălțite repede pierd apa de cristalizare și se topesce la 212°.

Incălțit la 150° se descompune în metanoic și CO_2.

Alcaliile 'l transformă în carbonat punênd hidrogenul în libertate:

$$C_2\ O_4\ K_2 + 2KOH = 2CO_3\ K_2 + H_2.$$

Etanoicul nu póte da anhidridă prin deshidratare (cu $SO_4\ H_2$), pentru că se discompune cu ușurință în modul următor:

$$C_2\ O_4\ H_2 = CO_2 + CO + H_2\ O.$$

El póte da două feluri de săruri și eteri:

$\begin{matrix} CO.OK \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO.OK \\ \vert \\ CO.OK \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ \vert \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$
Etandioat monopotasic = Oxalat acid de potasiŭ.	Etandioat dipotasic = Oxalat neutru de potasiŭ.	Etandioat dietilic = Oxalat neutru de etil.

Butandioic = Acidul succinic

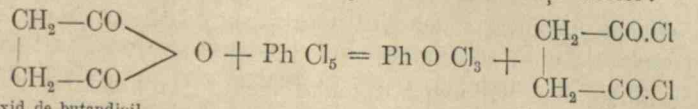
$$CO.OH - CH_2 - CH_2 - CO.OH.$$

El a fost descoperit la 1550 de *Agricola* care l'a numit «*sal succinae volatilae.*» Se găsăesce fórte răspândit în natură, în: chihlibar, reșina bradilor, etc. Absintul, lăptucile, sângele și urina ómenilor conțin micĭ cantități de acest acid.

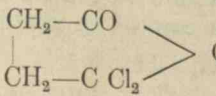
El se prepară în cantități mari prin destilația chihlibaruluĭ pulverizat într'o retortă (fig. 203). In vasul răcit se culege un corp uleios, care

conține cristale de butandioic. Acestea se disolvă cu KOH, formându-se butandioatul de potasiŭ. Din acésta se precipită acidul cu H Cl.

Butandioicul cristalizéză în prisme monocline, cu gust neplăcut. El se topesce la 180°, distilă la 235° și se disolvă puțin în eter. Anhidrida luĭ tratată cu Ph Cl_5 dă douĭ derivați cloricĭ:

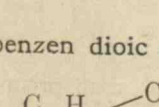


Oxid de butandioil = Anhidrida succinică. — Clorură de butandioil (succinil).

In acelaș timp se obține și isomerul 

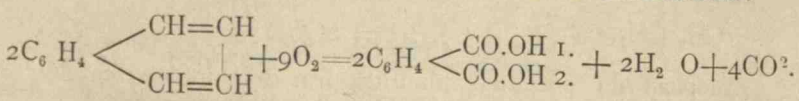
Oxid de butandioil 1. 4, diclorat 4.

Dimetil benzen dioic = Acidul ftalic.



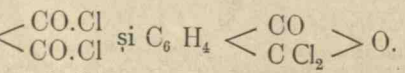
Acest acid există în treĭ stărĭ isomere: orto, meta și para. Cel maĭ însemnat dintre aceștia este *ortodimetil benzen dioic = acidul ortoftalic* (1. 2), descoperit de *Laurent* (1836).

El se obține prin oxidațiunea naftalenuluĭ saŭ a antracenuluĭ:



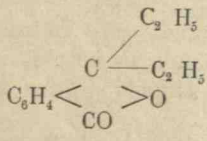
2 mol. naftalen. — Ortodimetil benzen dioic = Acid ortoftalic.

Ortodimetil benzen dioicul cristaliséză în prisme scurte, solubile în apă caldă, etanol și etan oxĭ etan. El se topesce maĭ sus de 200°, dar începe să se discompună chiar de la 140°. Anhidrida luĭ, tratată cu Ph Cl_5 dă doĭ derivați colorațĭ isomerĭ:

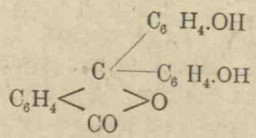


Clorura de dimetil benzen dioil (ftalil). — Oxid de dimetil benzen dioil 1. 2, diclorat 2.1 (Anhidrida clorcftalică).

Cu acésta din urmă *Baeyer* obținu (1871) producte de substituțiune în locul celor 2 atome de clor numite *ftaleine*, precum:



Dietilftaleina = Oxid de dimetil benzen dioil 1. 2, dietilic 4.

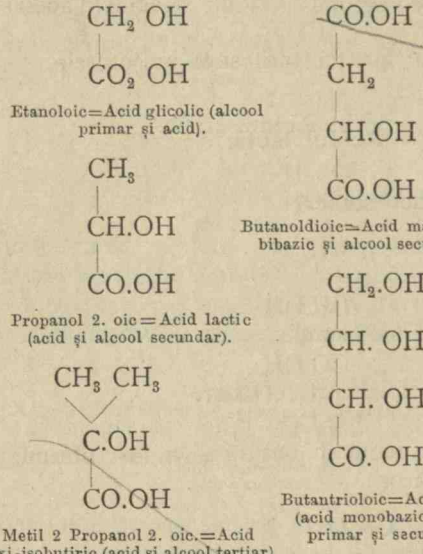


Fenolftaleina (Fluoresceina fenoluluĭ = Oxid de dimetil benzen dioil 1. 2, difenolat 2. 1.

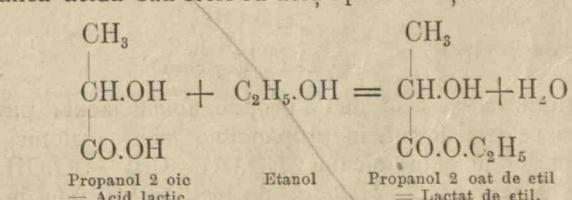
Aceste substanțe dau nascere la materii colorante de o însemnătate destul de mare.

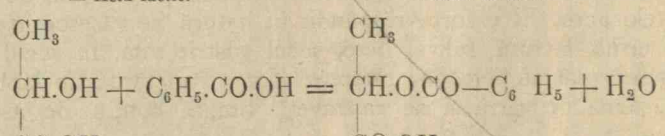
Acizi alcooli și acizi fenoli.

Funcțiunea alcoolică și fenolică póte exista odată sau de mai multe ori în molecula unuĭ acid mono sau polibazic. Se nasc ast-fel corpuri cu funcțiuni mixte, cari pot să reacționeze în același timp ca acizi prin grupurile carboxilice și ca alcooli prin grupurile alcoolice (primare, secundare sau terțiare) sau ca fenoli prin oxidrilii fenolici. Următórele corpuri ne pot servi ca exemple:

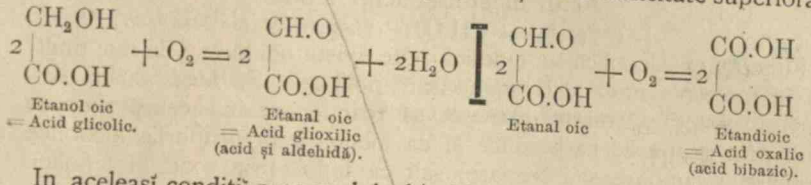


Proprietăți generale. Aceste corpuri pot să dea eteri cu alcoolii prin funcțiunea acidă sau eteri cu acizii prin funcțiunea alcoolică, d. e.:





Prin faptul că fie-care grup alcoolic primar saŭ secundar póte da nascere la grupurĭ aldehidice, carboxilice saŭ cetonice, aceste corpurĭ pot da prin oxidaţie compuşĭ micştĭ şi acidĭ cu o bazicitate superióră.

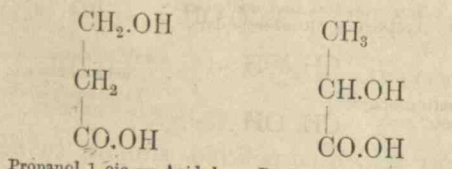


In aceleaşĭ condiţiĭ propanoloicul (acidul lactic) dă propanonoicul (acidul piruvic): $CH_3—CO—CO.OH$, care este cetonă şi acid în acelaş timp.

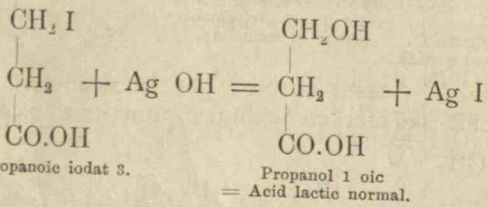
Principalele corpurĭ, carĭ aparţin acesteĭ serĭĭ sunt următórele:

Propanol 2 oic = Acidul lactic.

Există următorĭĭ douĭ acidĭ lacticĭ isomerĭ:



Cel d'întâiŭ nu s'a găsit până acum în natură şi a fost obţinut numaĭ prin sinteză în modul următor:



Prin oxidaţiune acest acid nu dă propanonoicul (acidul piruvic) ca isomerul luĭ, ci se transformă în propandioic (acid malonic), care e homologul superior al etandioiculuĭ: $CO.OH—CH_2—CO.OH$.

Propanol 2 oic = Acidul lactic de fermentaţie s'a găsit de *Scheele* în laptele acru. El e fórte răspândit în natură. Se găsesce în muschĭ, sânge, urină, lacrimĭ, salivă, fiere, sucul gastric, etc. In sucul gastric se găsesce maĭ cu sémă în tinerețe. Tóte varietăţile de lapte acru, borşul, zéma de varză şi de castraveţĭ, braga, conţin de asemenea propanol 2 oic.

Preparaţia. Principalele metode prin carĭ s'a facut sinteza propanol 2 oiculuĭ sunt următórele:

1. Tratând etanalul cu metan nitrilul și în urmă cu KOH:

a) $CH_3.CH.O + C\,Az\,H = CH_3.CH.OH.C\,Az$ (*Gauthier* și *Simpson* 1867).

Etanal. Metan nitril. Propanol 2 nitril.

b) $CH_3.CH.OH.C\,Az + KOH + H_2O = CH_3.CH.OH.CO.OK + Az\,H_3$

Propanol 2 nitril. Propanoloat (Lactat) de potasiu.

2. Tratând alanina (amino 2 propanoic) cu acid azotos (*Strecker* 1851):

$CH_3.CH.Az\,H_2.CO.OH + Az\,O.OH = CH_3.CH.OH.CO.OH$

Amino propanoic = Alanina. Propanol 2 oic = Acid lactic.

Proprietăți. Acest acid e corp lichid sirupos, cu densitatea 1,22, fórte solubil în apă și în etanol. Prin distilație se discompune în *lactidă*, oxid de carbon și apă.

Prin deshidratare dă compușii următorĭ, carĭ pot fi considerați ca producte de eterificare ale funcțiuneĭ acide de la o moleculă, cu funcțiunea alcoolică de la o a doua moleculă de propanoloic.

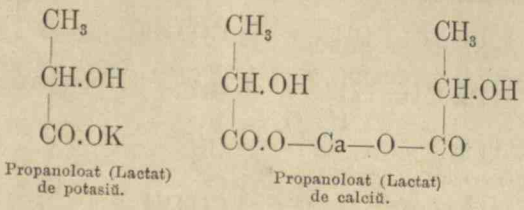
a) $CO.OH.CH.CH_3 + HO.CO.CH.CH_3 = CH_3.CH.O.CO.CH.CH_3 + H_2O$

2 mol. Propanol 2 oic. Propanoloat de propanoloic = Lactatul de lactil.

b) $CO.OH.CH.CH_3 + HO.CH.CH_3 = CH_3.CH.O.CO.CH.CH_3 + 2H_2O$

2 mol. Propanol 2 oic. Lactida = Oxid de propanil 2 oil.

Propanoloicul dă cu bazele săruri numite propanoloați *(lactați)*, ca :

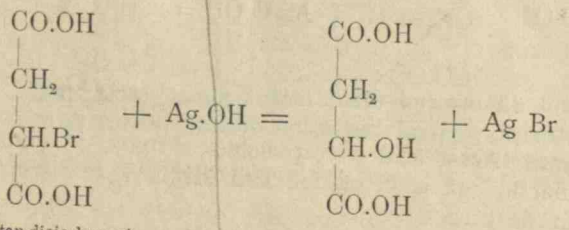


Propanoloat (Lactat) de potasiu. Propanoloat (Lactat) de calciu.

Butanol dioic = Acidul malic.

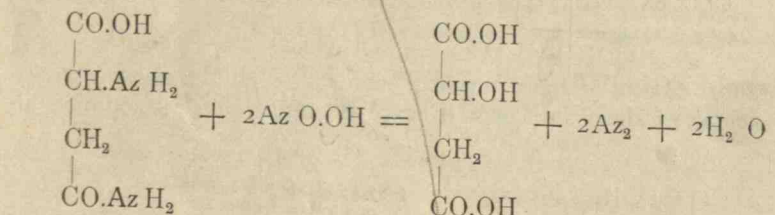
El a fost descoperit de *Scheele* la 1785. Se găsesce alăturea cu acidul oxalic, citric, tartric și tanic în numeróse plante și fructe precum în: mere, cireși, fragi, bóbe de soc, lăptucĭ, tutun, bóbe de sorb (sorbus aucuparia), etc.

Prepararția. Prima sinteză a aciduluĭ malic a fost făcută de *Kekule* la 1860, tratând butan dioicul bromat cu hidratul de argint :



Butan dioic bromat = Acid bromosuccinic. Butanol dioic = Acid malic.

Se maĭ póte obține, tratând asparagina (extrasă din sparanghel) cu acid azotos.

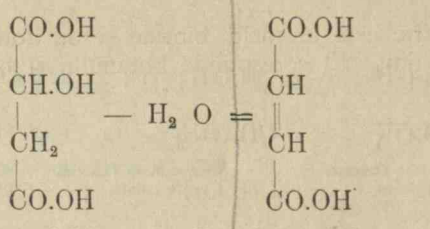


Asparagina = Butanamin 2 amid 4, oic. Butanol dioic = Acid malic.

Proprietăți. Butanoldioicul (acidul malic) e un corp cristalizat și fórte deliquescent.

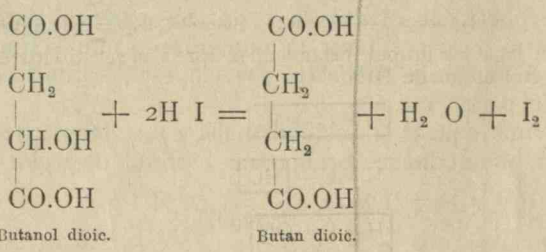
El se topesce la 130° și se disolvă ușor în apă și etanol. El póte fi dextrogir sau levogir, după natura substanțelor din care se prepară.

Prin deshidratare perde apă, dând *butendioicul (acidul maleic)*:



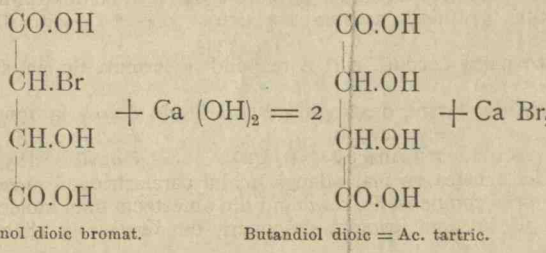
Butanol dioic. Buten dioic = Acid maleic.

Tratat cu H I dă butan dioic (acid succinic):



Butanol dioic. Butan dioic.

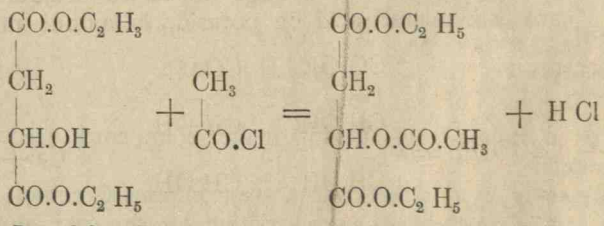
Cu bromul dă butanol dioic monobromat (acid malic monobromat), cu care se prepară butandiol dioicul (acidul tartric):



(Kehule).

Butanol dioic bromat. Butandiol dioic = Ac. tartric.

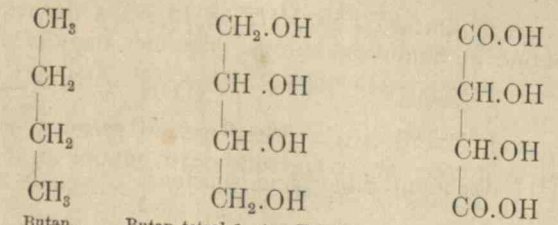
Butanol dioatul dietilic, (malatul neutru de etil) tratat cu o clorură acidă produce un corp, în care e eterificată și funcțiunea alcoolică.



Butanol dioatul dietillc = Malatul neutru de etil. Clorura de etanoil. Butanol dioat de etil etanoic = Malatul aceto-dietilic.

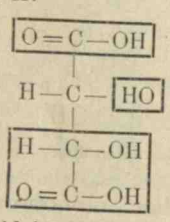
Butandiol dioic = Acidul tartric.

Acidul tartric este un acid bibazic și de două ori alcool secundar în același timp. El corespunde butanului și butan tetrolului 1. 2. 3. 4. (eritritei)



Butan. Butan tetrol 1—4 = Eritrita. Butandiol dioic = Acid tartric.

Totuși el póte fi legat de grupul metanului, la care s'au substituit trei grupuri diferite în locul a trei atomi de H:



De aici resultă că molecula acidului tartric este nesimetrică față cu carbonul metanului și se póte prevedea că acidul tartric va putea să fie dextrogir, levogir sau inactiv, după cum grupurile acestea vor ocupa óre-cari poziții diferite în moleculă.

De fapt se cunosc patru corpuri, cari corespund la formula de mai sus a acidului tartric:

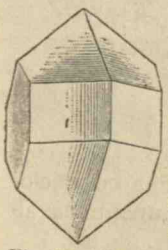


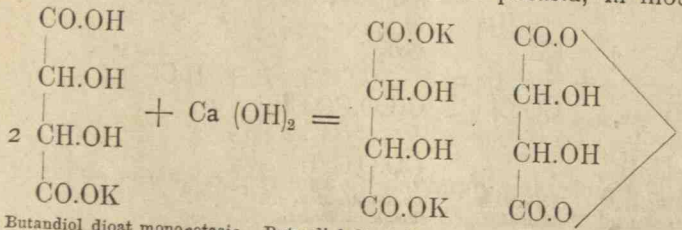
Fig. 208. Cristale de tartru.

Acidul tartric dextrogir descoperit de *Schcele* la 1769.
» » levogir » » *Pasteur* » 1853.
» » inactiv » » *Pasteur* » 1853.

La acestea se mai adaogă acidul paratartric sau *racemic*, inactiv prin compensație, resultând din amestecul unei molecule dextrogire cu una levogiră, descoperit de *Kerstner* în 1822.

Acidul tartric ordinar (dextrogir) există destul de răspândit în natură în: struguri, seva viței, gorun, ananas, păpădie, garanță, cartofi, napi, etc.

Preparația. El se extrage din tartru (drojdia de vin) care este tartrat acid de potasiu, în modul următor:



Butandiol dioat monopotasic = Tartrat acid de potasiu. Butandiol dioat dipotasic = Tartrat neutru de potasiu. Butandiol dioat calcic = Tartrat neutru de calciu.

Tartratul neutru de potasiŭ e transformat în tartrat de calciŭ insolubil prin Ca Cl_2:

$$C_4 H_4 O_6 K_2 + Ca Cl_2 = C_4 H_4 O_6 Ca + 2K Cl.$$

Tartratul de calciŭ, tratat cu $SO_4 H_2$ ne dă SO_4 Ca și acid tartric. El se maĭ obține în timpul oxidațiuneĭ glicerineĭ, maniteĭ și lactozeĭ și cu deosebire a glucozeĭ și levulozeĭ, amestecat cu puțin acid paratartric.

Proprietățĭ fizice. Acidul tartric cristaliséză în prisme marĭ, cu o față hemiedrică la drépta (fig. 209), solubile în etanol și apă. El se topesce la 135° și deviază la drépta planul de polarisație.

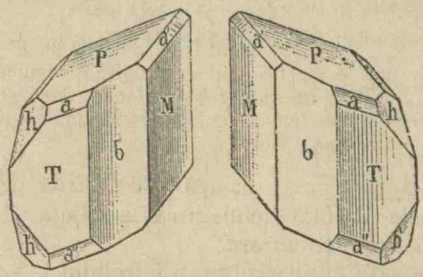


Fig. 209. Acid tartric levogir. --Acid tartric dextrogir.

Acidul tartric levogir se póte obține în modul următor:

1. Cristalizând paratartratul dublu de sodiŭ și amoniŭ se obține un amestec de cristale, dintre carĭ unele hemiedre la drépta, altele la stânga, carĭ pot fi separate unele de altele.

Cristalele cu fața hemiedrică la stînga daŭ acid tartric levogir, prin procedeul descris la prepararea aciduluĭ dextrogir din tartrat acid de potasiŭ.

2. Acidul paratartric disolvat în apă este lăsat să fermenteze (prin vibrioniĭ fermentațiuneĭ butirice și penicillium glaucum). Acidul dextrogir se distruge și ne rămâne acidul levogir curat. El se discompune la 200°, cristaliséză în prisme *monoclinice* cu o față hemiedrică la stânga și deviază planul de polarizație la stînga.

3. *Acidul paratartric* există în óre-carĭ drojdiĭ de vin și se produce în timpul fabricațiuneĭ aciduluĭ dextrogir, când temperatura trece peste 110°.

In sintezele următóre se obține în tot-d'a-una un amestec de acid paratartric și acid tartric inactiv.

1. Prima sinteză a aciduluĭ tartric s'a făcut tratând butan dioicul dibromat 2. 3, (derivatul bromat al aciduluĭ succinic) cu Ag.OH.

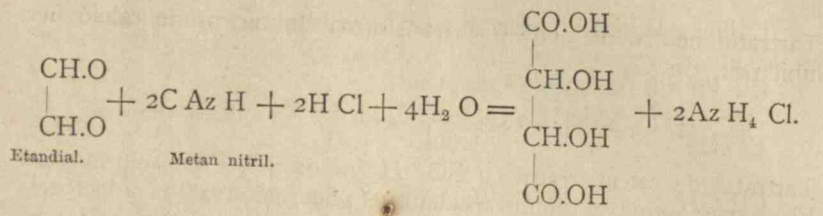
$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2Ag\ OH = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2Ag\ Br$$

(*Perkin* și *Duppa* 1860).

Butan dioic dibromat 2. 3.

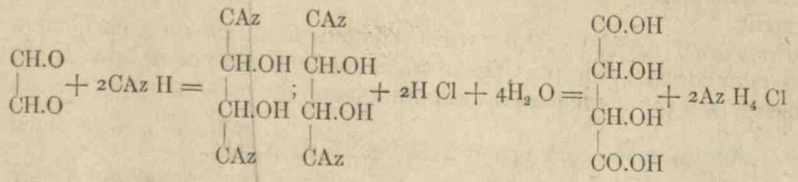
Butandiol 2. 3. dioic = Acid tartric.

2. Lăsând maĭ mult timp împreună un amestec de etandial (glioxal) metan nitril și acid clorhidric (*Streker* 1868):



Etandial. Metan nitril.

Reacțiunea se petrece în modul următor:



El se mai prepară punênd împreună părți egale de acid dextrogir și levogir (*Pasteur*). Combinația se face cu desvoltare de căldură. De asemenea dacă se încălțesce tartratul de etil saŭ de cinconină, saŭ chiar acidul tartric dextrogir la 175° se produce acid paratartric și puțin acid inactiv.

Proprietăți. El cristaliséză cu o moleculă de apă sub formă de prisme monoclinice, între carî unele aŭ fața hemiedrică la stînga, altele la drépta. La 100° perde apa de cristalizare.

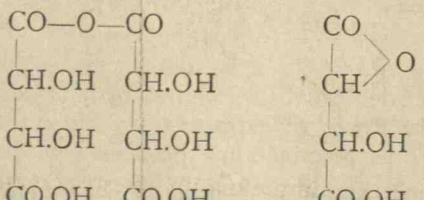
Acidul tartric inactiv se obține prin oxidația butan tetroluluî 1—4 (eritriteî) și sorbiteî cu acidul azotic, saŭ prin oxidația butendioiculuî (ac. maleic) cu permanganat de potasiŭ. *Pasteur* a dovedit că în tot-d'a-una când se încălțesce un tartrat levogir saŭ detrogir la 170° se obține acid paratartric și acid inactiv. *Iungfleisch* l'a preparat singur făcênd să lucreze oxidul de argint asupra butandioiculuî dibromat 2. 3. (aciduluî bibromosuccinic) obținut cu acid succinic de sinteză.

Proprietăți. El cristaliséză în prisme lungî cu o moleculă de apă, se topesce la 140°, se aséměnă cu acidul paratartric, de care se deosebesce prin faptul că nu se destace în acid dextrogir și levogir.

Încălțit însă la 175° *Iungfleisch* a dovedit că se transformă în acid paratartric.

Proprietățile chimice ale acidilor tartricî. Tóte cele patru varietățî descrise mai sus, prezintă aceleași reacțiunî.

1. Prin acțiunea căldureî se obține acidul ditartric saŭ anhidrita tartrică.

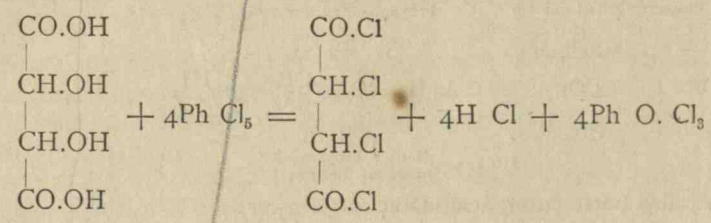


Oxid de butandioloic oil = Acid ditartric.

Anhidrida tartrică = Butanol 2 α olid 3 oic

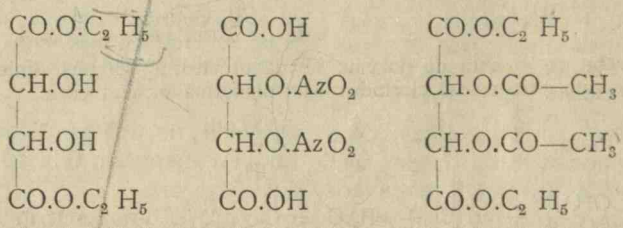
2. Căldura la 220° 'l discompune, dând etanoic, propanonoic, metanoic, etc.

3. Cu Ph Cl_5 se obține compusul:



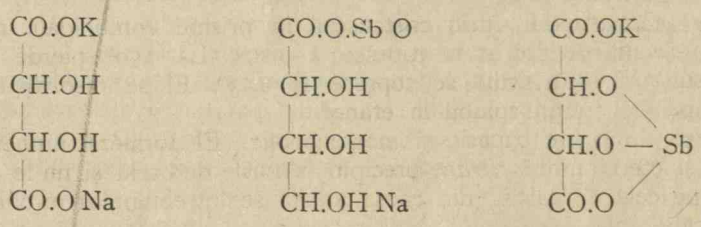
Butandiol 2. 3. dioic. Clorura de butandioil diclorat 2. 3.

4. Acidul tartric dă următórele feluri de eteri:



Butandiol dioat dietilic = Tartrat neutru de etil. Butandiol dioic dinitric = Eterul diazotic al acidului tartric. Budandiol dioic dietanoic = Eterul diacetic al tartratului de etil.

Intre sărurile minerale mai însemnate sunt următórele:



Butandiol dioat de potasiŭ și sodiŭ = Tartrat dublu de potasiŭ și sodiŭ (sarea lui *Seignette*). Butandiol dioat de potasiŭ și stibil = Tartrat de potasiŭ și de stibil (emetic). Butandiol dioat de potasiŭ și stibiŭ = Tartrat de potasiŭ și stibiŭ.

Acidul citric.

A fost preparat de *Scheele* la 1784 din sucul de lămâe. El există în numeróse fructe acide: portocale, chitre, mandarine, etc.

Din sucurile acestor fructe se extrage acidul citric transformându'l în citrat de calciŭ, și discompunêndu'l pe acesta cu SO_4H_2.

Sinteza acestuĭ acid a fost făcută de *Grimaux* și *Adam* la 1880. Eĭ aŭ oxidat propanol 2 diclorat 1.3 (diclorhidrina simetrică) și cetona obținută aŭ tratat-o cu metan nitril:

a) $2\ CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl + O_2 = 2\ CH_2Cl.CO.CH_2Cl + 2H_2O$

Propanol 2 diclorat 1.3. — Propanon diclorat 1. 3.

b) $CH_2Cl.CO.CH_2Cl + CAzH = CH_2Cl.C(OH).(CAz).CH_2Cl$

Metil 2 Propanol 2 nitril 2.$_1$ diclorat 1.3

Acest corp tratat cu un acid, dă acidul următor:

$$CH_2Cl.C(OH).(CAz).CH_2Cl + HCl + 2H_2O + CH_2Cl.C(OH).(CO.OH).CH_2Cl + AzH_4Cl$$

metil 2 Propanol 2 diclorat 1.3 oic 2.$_1$.

Acesta, tratat cu cianura de potasiu, ne dă următorul compus dinitrilic (dicianhidrina), care prin acidul clorhidric se transformă în acid citric.

$$CAz.CH_2.C(OH).(CO.OH).CH_2.CAz + 2HCl + 4H_2O = CO.OH.CH_2.C(OH).(CO.OH).CH_2.CO.OH + 2AzH_4Cl$$

Metil 3 pentanol 3 dinitril 1.5 oic 3$_1$. — Acid citric Metil 3 pentanol 3 trioic 1.5.3$_1$.

Proprietăți. Acidul citric cristaliséză în prisme romboidale mari cu o moleculă de apă și se topesce la 100°. La 150° pierde apa de cristalisare și în urmă se topesce la 153°. El se disolvă în 4 părți apă și e puțin solubil în etanol.

Acidul citric este tribazic și monoalcoolic. El forméză numeróse sărurĭ și eterĭ numiți *citrați*, precipită sărurile de bariŭ și nu le precipită pe cele de calciŭ; din causa acésta se întrebuințéză în chimia analitică.

Se cunosc eterĭ de forma următóre:

$$CO.O.C_2H_5.CH_2.C(OH).(CO.O.C_2H_5).CH_2.CO.O.C_2H_5$$

Citratul nentru de etil=Metil 3 Pentanol 3 trioat de etil 1.5.3$_1$.

$$CO.O.C_2H_5.CH_2.C(O.CO.CH_3).(CO.O.C_2H_5).CH_2.CO.O.C_2H_5$$

Citratul acetic de etil=Metil 3 Pentanol 3 trioat de etil, etanoic.

Metil fenoloic 1.2 = Acidul orto-oxitoluenoic = Acidul salicilic.

Ditre ceĭ treĭ acidĭ Metil fenoloicĭ (oxibenzoicĭ) cunoscuțĭ, cel maĭ important e acidul orto-oxitoluenoic numit și *salicilic*. El a fost obținut de *Piria* la 1838 tratând cu KOH metil fenolalul (aldehida salicilică):

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH.O \end{matrix} + KOH = C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO.OK \end{matrix} + H_2$$

Metil fenolal = Aldehida salicilică. — Metil fenoloat de potasiŭ = Salicilat de potasiŭ

Acest acid e destul de răspândit în natură; ast-fel se găsesce în stare liberă în *spiraea ulmaria* și sub formă de salicilat de metil în oleul de *Wintergreen* (scos din *gaultheria procumbens*).

Sinteza aciduluĭ salicilic a fost făcută de *Kolbe* în modul următor:

$$C_6H_4.ONa + CO_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO.ONa \end{matrix}$$

Fenat de natriŭ — Metil fenoloat de sodiŭ.

Proprietățĭ. El cristaliséză în prisme dreptunghiulare, se topesce la 155° și se sublimă în ace frumóse, când 'l încălḍim cu încetul.

In apă se disolvă puțin. Prin încălḍire pierde succesiv douĕ molecule de apă, dând corpurile următóre:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ C.O \\ | \\ O \\ CO.OH \end{matrix} \qquad C_6H_4 < \begin{matrix} O & - & OC \\ CO & - & O \end{matrix} > C_6H_4$$

Anhidrida salicilică. — Acidul disalicilic.

Cu $PhCl_5$ dă clorura de metil fenoloic (benzoil) ortoclorată = clorura de salicil.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2PhCl_5 = C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ CO.Cl \end{matrix} + 2PhO.Cl_3 + 2HCl$$

Clorura de metil fenoloiclorat = Clorura de salicil.

Acest corp dă cu apa fenil metanoicul (acidul benzoic) ortoclorat. Cu clorura de etanoil, oxidrilul fenolic se eterifică:

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.Cl \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} O—CO—CH_3 \\ CO.OH \end{matrix} + HCl$$

Metil fenoloic etanoat = Acidul acetilsalicilic.

Se cunosc numeroșĭ eterĭ aĭ aciduluĭ salicilic, d. e.

$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO.O.CH_3 \end{matrix}$, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO.O.C_6H_5 \end{matrix}$

Metil fenoloat de metil (Salicilatul de metil) = Esența de Wintergreen. — Metil fenoloat de fenil (Salicilatul de fenil) = Salol.

Sărurile sale, cu deosebire salicilatul de sodiŭ și salolul, sunt fórte întrebuințate în medicină.

Metil fentrioloic = Acidul galic.

El a fost descoperit de *Scheele* (la 1785). Este fórte răspândit în natură în numeróse plante, d. e: în cojile de măr, capsulele de *quercus aegylops* și fructele de *caesalpinia coriaria*, etc.

In industrie se prepară lăsând să fermenteze în timp de o lună acidul tanic într'o soluțiune alcalină. Acesta se transformă prin hidratare în metil fentrioloic.

Sinteza luĭ a fost făcută de *Lauteman* (1866), plecând de la metil fenoloic diiodat (acidul diiodosalicilic), care se obține din acidul salicilic și iod:

$$C_6H_2 \begin{matrix} I \\ I \\ OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2KOH = C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2KI$$

Metil fenoloic diiodat = Acid diiodosalicilic. — Metil fentrioloic = Acid galic.

El cristalisézã cu o moleculă de apă în ace mătăsóse, se topesce la 220° discompunêndu-se. Este puțin solubil în apă, maĭ solubil în etanol și etan oxietan. Căldura 'l discompune în CO_2 și pirogalol:

$$C_6H_2 \begin{matrix} OH\ 1 \\ OH\ 2 \\ OH\ 3 \\ OH.OH\ 5 \end{matrix} = C_6H_3 \begin{matrix} OH\ 1 \\ OH\ 2 \\ OH\ 3 \end{matrix} + CO_2$$

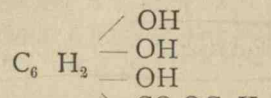
Metil fentrioloic. — Fentriol 1. 2. 4. = Pirogalol.

Incălțit cu $PhO\ Cl_3$ la 130° se eterifică dând acidul digalic.

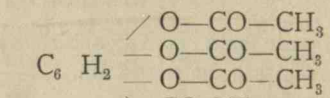
$$\begin{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ CO\,\boxed{OH} \\ O\,\boxed{H} \end{matrix} \\ C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ CH \\ CO.OH \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ CO \\ \vert \\ O \end{matrix} \\ C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ OH \\ CO.OH \end{matrix} \end{matrix} + H_2O$$

2 mol. acid galic. — Acid digalic.

Acidul digalic, după lucrările luĭ *Schiff*, este identic cu acidul tanic. Se cunosc următórele feluri de eterĭ aĭ aciduluĭ galic, după cum 'l tratăm cu un alcool saŭ cu clorura de etanoil (acetil).



Metil fentrioloatul de etil
= Galatul de etil.



Metil fentrioloic trietanoic
= Acidul triacetil galic.

Acidul tanic = Acidul digalic.

El a fost descoperit de *Löwis* în secolul trecut, în cója de stejar, unde se găsesce până la 13%. Gogoșile de ristic și în special cele de *Alep (gallae turcicae)* conțin până la 62%.

Acidul tanic se extrage punênd pulberea de gogoșĭ de Alep într'un aparat de extracție cu eter amestecat cu apă. Apa disolvă taninul iar eterul disolvă materiele grase și substanțele colorante, cu care plutesce la suprafața apeĭ.

Acidul tanic e o substanță solidă, incoloră și transparentă, care se discompune prin căldură.

Incălțit cu oxidul de etanoil (anhidrida acetică) dă eterul pentaetanoic prin eterificarea celor 5 oxidrilĭ fenolicĭ: $C_{14} H_5.(C_2 H_3 O)_5.O_9$.

Cu sărurile de fer dă un precipitat negru, coagulézā substanțele albuminóse și este fórte astringent.

Intrebuințarea. El se întrebuințézā în industrie pentru tăbăcirea pieilor și pentru facerea negreleĭ (cerneleĭ) de calitate bună. Pentru acésta se tratézā 1 kgr. de pulbere de nucă galică pe rînd cu 14 litri apă. După filtrare se adaogă soluțiuneĭ 500 gr. sulfat feros (calaican verde).

Se maĭ pune puțină gomă arabică și zachar pentru a se da lustru cerneleĭ.

Eteriĭ.

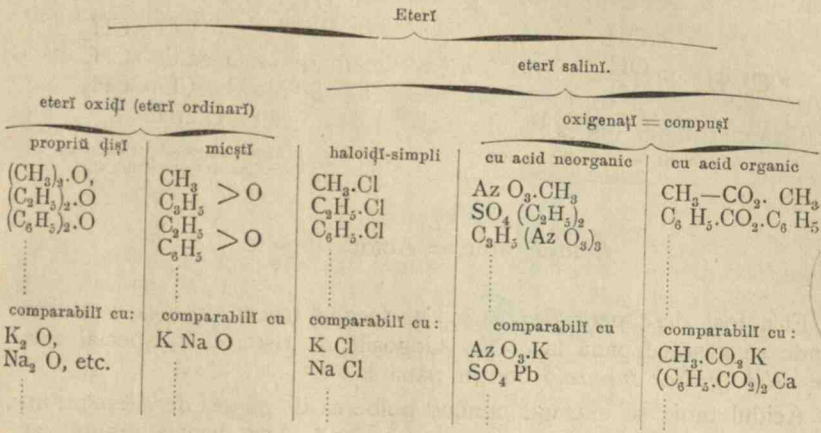
Se numesc eterĭ, compușĭ cu constituțiune fórte deosebită, carĭ aŭ fost grupațĭ maĭ de mult împreună numaĭ prin faptul că în genere aveaŭ un miros plăcut «*eteric*» care se apropie de al eteruluĭ ordinar. Ast-fel am vĕdut la pagina 277 că corpurile, carĭ resultă din hidrocarbure prin substituirea unuĭ atom de hidrogen prin clor, brom saŭ iod, se numesc eterĭ haloidĭ, d. e. $CH_3 Cl$, $C_2 H_5 Cl$, etc.

Acelaș radical hidrocarbonat monovalent, (metil, etil, fenil, etc.), póte să fie substituit în locul hidrogenuluĭ dintr'un acid oxigenat organic saŭ neorganic, dând nascere eterilor compușĭ (vedĭ pag. 248).

Produsele de deshidratare ale alcoolilor și fenolilor monoacidĭ (Etan

oxietan (oxidul de etil), Benzen oxibenzen (oxidul de fenil), etc., vedĭ pag. 283)] pórtă numele, de asemenea, de eterĭ propriŭ dișĭ.

Eteriĭ pot fi grupați în modul următor:



Eteriĭ salinĭ și modul lor de preparație, precum și câțĭ-va dintre eteriĭ nitricĭ maĭ principalĭ, aŭ fost studiați de odată cu alcooliĭ și acidiĭ. Principalul dintre eteriĭ oxidĭ este eterul etilic.

Etan oxietan = Oxidul de etil (Eterul ordinar)

Acest corp se numesce impropriŭ și eter sulfuric saŭ *eter*.

Istoricul. El a fost preparat la 1540 de *Valerius Cordus (oleum vini dulce)* prin acțiunea acidului sulfuric asupra etanolului. *Frobenius* la 1730 l'a numit eter sulfuric iar *Valerius Rose* a dovedit că el nu conține sulf. *Saussure* la 1808 și în urmă *Dumas* și *Boley* aŭ dovedit constituția eterilor, iar maĭ în urmă *Laurent*, *Sterry-Hunt* și maĭ ales *Williamson* (1851), au formulat teoria eterificăreĭ.

Preparația. Etanolul tratat cu acid sulfuric dă sulfatul acid de etil.

$$\underset{\text{Etanol}}{C_2H_5.OH} + SO_4H_2 = \underset{\text{Sulfat acid de etil.}}{SO_4H.C_2H_5} + H_2O$$

Acest corp (obținut de *Dabit* 1808), este identic cu corpul care se formézĕ când trecem etena în acid sulfuric (*Hennel* și *Faraday* 1827).

Sulfatul acid de etil pus în contact cu etanolul, dă nascere la etan oxi etan (eter).

$$SO_4H.C_2H_5 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + SO_4H_2$$

Williamson a dovedit că dacă sulfatul de metil, etil, etc., se pune

în contact cu alt alcool de cât acela din care s'a format, se nasce un oxid mixt:

$$SO_4\,H.C_2\,H_5 + C_3\,H_7.\,OH = \begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_3\,H_7 \end{matrix}\!> O + SO_4\,H_2$$

Propan oxietan = Oxid de etil și propil.

Pentru a prepara eterul ordinar facem un amestec de 5 vol. etanol (de 90%) cu 9 vol. $SO_4\,H_2$ (d= 1,84) la rece, și 'l punem într'o sticlă cu robinet (fig. 210), din care 'l lăsăm să curgă încetul cu înce-

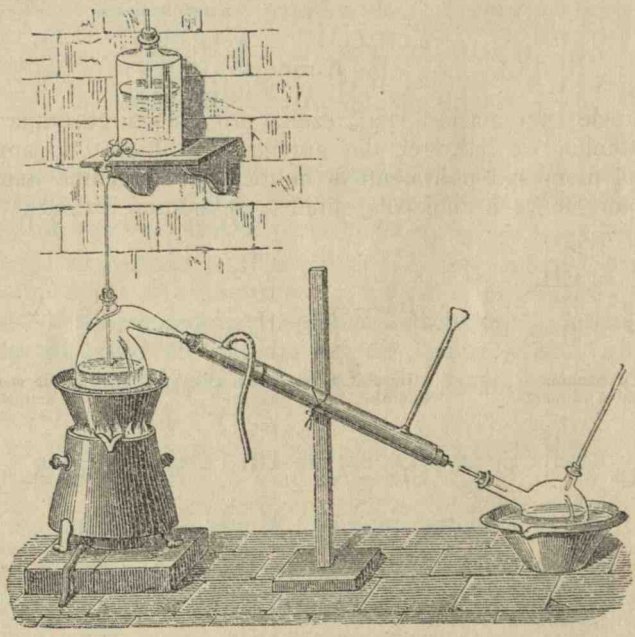


Fig. 210. Prepararea etan oxietanului (eterului ordinar.)

tul printr'un tub într'o retortă, în care se încălțesce același amestec până la 140°. Eterul distilând trece prin răcitor și se condenséză în balonul din drépta.

In locul acidului sulfuric se póte lua $Bo_2\,O_3$, $Ph_2\,O_5$ saŭ $Zn\,Cl_2$ topit.

Proprietăți. Eterul e un lichid mobil, cu miros caracteristic, cu densitatea 0,736 (la 0°). El ferbe la 35° și nu se solidifică la — 80°. Se disolvă în 10 părți apă și e fórte solubil în etanol.

Încălțit cu SO_3 dă sulfat neutru de etil (*Werther* 1848):

$$(C_2\,H_5)_2\,O + SO_3 = \begin{matrix} /O.\,C_2\,H_5 \\ SO_2 \\ \backslash O\,C_2\,H_5 \end{matrix}$$

Etan oxietan. Sulfat neutru de etil.

Cu Ph Cl_5 avem reacțiunea următóre:

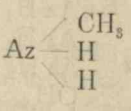
$$(C_2H_5)_2\ O + Ph\ Cl_5 = 2C_2\ H_5\ Cl + Ph\ O\ Cl_3$$

Clorul se substitue în locul hidrogenuluĭ din molecula etan oxi etanuluĭ (eteruluĭ) în parte saŭ în total. Ast-fel a obținut *Malagutti* corpul: $(C_2\ Cl_5)_2\ O$, *etan oxietan decaclorat.*

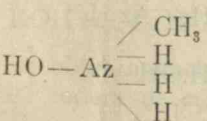
Întrebuințarea. Eterul se întrebuințéză ca disolvant și pentru diferite sinteze în chimie. Se întrebuințéză de asemenea în medicină ca stimulant și din cauza temperaturei scădute ce se obține prin evaporarea luĭ este un bun anestezic local.

Aminele.

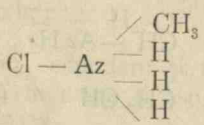
Aminele sunt corpurĭ, carĭ rezultă prin înlocuirea unuia saŭ tuturor atomilor de hidrogen din amoniac saŭ hidrat de amoniŭ prin radicalĭĭ mono saŭ polivalenți aĭ hidrocarburelor. După numĕrul substituirilor făcute în moleculă, aminele se numesc *primare*, *secundare* saŭ *terțiare*, d. e:



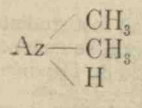
Metilamina (amină primară).



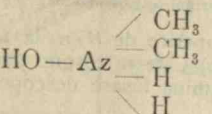
Hidratul de metilamoniŭ (hidratul aminei primare).



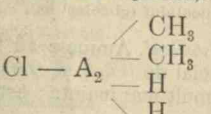
Clorura de metilamoniŭ (clorura aminei primare).



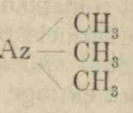
Dimetilamina (amină secundară).



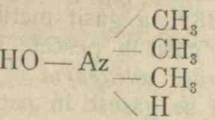
Hidratul de dimetilamoniŭ (hidratul aminei secundare).



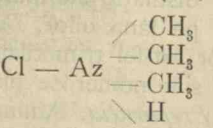
Clorura de dimetilamoniŭ (hidratul aminei terțiare)



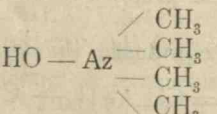
Trimetilamina (amină terțiară).



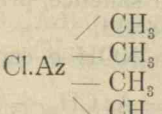
Hidratul de trimetilamoniŭ (hidratul aminei terțiare).



Clorura de trimetilamoniŭ (clorura aminei terțiare).

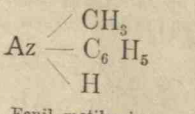


Hidratul de tetrametilamoniŭ (hidratul de amoniŭ cuaternar).

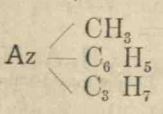


Clorura de tetrametilamoniŭ (clorură de amoniŭ cuaternar).

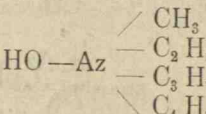
Radicalĭĭ substituiți pot fi și deosebiți, d. e.:



Fenil metilamina



Fenil propil metilamina



Hidratul de butil-propil-etil-metil amoniŭ.

Aceste corpuri se mai numesc și monoamine, fiind-că molecula lor se formézá din o moleculă de amoniac. Se cunosc și corpuri cari se formézá din două saŭ mai multe molecule de amoniac prin faptul că hidrocarbura întrebuințată este bivalentă saŭ polivalentă; aceste corpuri se numesc *diamine*, *triamine*, etc.

Monoamine: $CH_3.AzH_2$

Diamine: $CH_2.Az\,H_2$ / $CH_2.Az\,H_2$

Triamine: C_6H_3 — AzH_2, AzH_2, AzH_2

Metanamina = Metilamina. Etandiamina 1. 2. Benzen triamina = Fenilenil triamina (1)

Tóte aceste exemple ne dovedesc că în realitate grupul monovalent $(Az\,H_2)'$ înlocuiesce OH alcoolic saŭ fenolic, pentru a da nascere la amine.

Acéstă substituțiune se póte face și în alcoolii saŭ fenolii poliacidi, de mai puține orí de cât avem oxidrilí. Rezultă decí că putem avea *amine-alcooli*, saŭ *amine-fenoli*, etc. s. e.:

$CH_2—Az\,H_2$ / $CH_2.OH$

$CH_2—Az\,H_2$ / $CH.OH$ / $CH_2.OH$

C_6H_2 — $Az\,H_2$, $Az\,H_2$, $Az\,H_2$, OH

Amino 2 etanol = Monoamina glicoluluí (glicolamina). Amino 3 propan diol 1. 2 = Monoamina glicerineí (gliceriuamina). Triamino fenol = Fenoltriamina (triamidofenol).

Istoricul. Aminele aŭ fost descoperite de *Würtz* la 1849. Ele aŭ fost studiate în special de *Würtz* și *Hofmann* (1850). Câte-va corpuri din acéstă serie se cunosceaŭ cu mult mai înainte; ast-fel fenilamina fusese descoperită la 1826 de *Unverdorben*.

Starea naturală. Aminele se găsesc în mare cantitate în productele de distilație ale materiilor azotate (córne, carne, alcaloidi, etc.) In seu. de pe lâna oilor, *Buisine* (1887), a găsit metilamina și trimetilaminal Tot ast-fel trimetilamina s'a găsit în pescele stricat, în urinele omuluí și în numeróse plante *(sorbus aucuparia* și *chenopodium vulvaria)*.

Preparația. Aminele, cari se găsesc în natură se pot extrage prin distilație fracționată.

Intre metodele sintetice, prin care se prepară aminele, mai însemnate sunt următórele:

1. Tratând cu KOH o carbimidă compusă *(Würtz)*, d. e.:

$$O=C=Az\,CH_3 + 2KOH = CH.Az\,H_2 + CO_3\,K_2$$

Metil-carbimida. Metilamina.

2. Hidrogenând nitrilele hidrocarburelor *(Mendius)*:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\,Az \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.Az\,H_2 \end{matrix}$$

Etan nitril = Acetonitrila. Etanamina = Etilamina.

(1) C_6H_6 = benzen. C_6H_5' = fenil. C_6H_4'' = fenilen C_6H_3''' = fenilenil.

Prin metodele acestea obținem numaĭ amine primare.

3. Hidrogenând derivații nitricĭ *(Zinnin)*:

$$\underset{\text{Nitropentanul.}}{C_5 H_{11}.Az O_2} + 3H_2 = \underset{\text{Pentan amina (amilamina).}}{C_5 H_{11}.Az H_2} + 2H_2 O$$

Prin acest procedeŭ se pot obține cu deosebire poliaminele, d. e.:

$$CH\begin{cases} C_6 H_4.Az O_2 \\ C_6 H_4.Az O_2 \\ C_6 H_4.Az O_2 \end{cases} + 9H_2 = CH\begin{cases} C_6 H_4.Az H_2 \\ C_6 H_4.Az H_2 \\ C_6 H_4.Az H_2 \end{cases} + 6H_2 O.$$

Trinitrofenil metan (Derivatul trinitric al trifenilmetanului). — Tri-amino-fenil-metan = Paraleucanilina (Triamina trifenilmetanului).

4. Tratând amoniacul cu eteriĭ haloidĭ *(Hofmann)*:

$$Az H_3 + C_2 H_5 I = \underset{\text{Iodura de etilamoniŭ.}}{C_2 H_5 Az H_3 I}$$

Acest corp tratat cu hidrațiĭ alcalinĭ dă etilamina prin distilare:

$$C_2 H_5.AzH_3.I + KOH = C_2 H_5.AzH_2 + KI + H_2 O$$

Prin acest procedeŭ se obțin aminele primare, secundare și terțiare în acelaș timp, căcĭ iodura de etil lucrézã în urmă și asupra aminelor formate:

$$\underset{\text{Etil amina.}}{C_2 H_5.Az H_2} + C_2 H_5 I = \underset{\text{Iodura de dietilamoniŭ.}}{(C_2 H_5)_2 Az H_2 I}$$

$$\underset{\text{Dietilamina.}}{(C_2 H_5)_2 Az H} + C_2 H_5 I = \underset{\text{Iodura de trietilamoniŭ.}}{(C_2 H_5)_3.Az H I}$$

Acest procedeŭ este fórte practic pentru a obține tóte aminele de odată, și a le separa în urmă printr'o metodă specială.

Separarea aminelor după procedeul luĭ Hofmann. Prin sinteza luĭ *Hofmann* se obțin în acelaș timp următórele corpurĭ:

$C_2 H_5.Az H_3 I$; $(C_2 H_5)_2 Az H_2 I$; $(C_2 H_5)_3.Az H I$ și $(C_2 H_5)_4.Az I$.

Acestea tratate cu KOH ne daŭ hidrațiĭ lor:

$C_2 H_5.Az H_3.OH$; $(C_2 H_5)_2.Az H_2.OH$; $(C_2 H_5)_3.AzH.OH$ și $(C_2 H_5)_4.Az.OH$.

Aceștia se separă de iodura de potasiŭ prin distilație și în acelaș timp se discompune și hidratul de tetrametilamoniŭ:

$$(C_2 H_5)_4.Az.OH = (C_2 H_5)_3.Az + H_2 O + C_2 H_4$$

După distilație rĕmân, prin urmare, numaĭ primele treĭ corpurĭ. Soluțiunea lor tratată cu (oxalatul) etandioatul de etil dă un precipitat cristalizat.

Acest precipitat se formézã prin reacțiunea etandioatuluĭ de etil (oxalatuluĭ de etil) asupra amineĭ primare:

$$\begin{matrix} CO.O.C_2 H_5 \\ | \\ CO.O.C_2 H_5 \end{matrix} + 2C_2 H_5.Az.H_2.OH = \begin{matrix} CO.Az H (C_2 H_5) \\ | \\ CO.Az H (C_2 H_5) \end{matrix} + 2C_2 H_5.OH + 2H_2O.$$

Etandioat de etil. Hidratul de etil armoniŭ. Etan diamida dietilică 1. 2. (etil oxamida).

Cristalele izolate prin filtrare și tratate cu KOH dau amina primară, care se izolează prin distilație:

$$\begin{matrix} CO.Az\,H.\,C_2H_5 \\ | \\ CO.Az\,H.\,C_2H_5 \end{matrix} + 2KOH = 2C_2H_5.Az\,H_2 + \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix}$$

Lichidul, în care se depuseseră cristalele de etandiamida dietilică este un amestec de două corpuri, cari se pot separa prin distilație. Corpul volatil este trietilamina $[(C_2H_5)_3\,Az]$, care nu se combină cu etandioatul de etil. Lichidul rămas conține dietiloxamatul de etil produs în reacțiunea următóre:

$$\begin{matrix} CO.O\,C_2H_5 \\ | \\ CO.O\,C_2H_5 \end{matrix} + (C_2H_5)_2.Az\,H_2.OH = \begin{matrix} CO.Az\,(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5.OH + H_2O.$$

Etandioatul de etil. Hidratul de dietil amoniu. Etan-dietil amido-oat de etil. (Detiloxamatul de etil

Acest corp tratat cu KOH dă etandioat (oxalat) de potasiu, dimetilamina și etanol, care se separă ușor prin distilație, de óre-ce dietilamina fierbe la 57°, pe când etanolul fierbe la 78°.

Proprietăți. Aminele sunt în genere corpuri lichide la temperatura ordinară și fórte volatile.

Temperatura de fierbre a lor cresce cu cât ne urcăm în seria homologilor adevărați, fiind mai înaltă pentru aminele hidrocarburelor ciclice.

Poliaminele au temperatura de ferbere cu mult mai sus de cât monoaminele. Alăturatul tabloŭ conține exemple de diferite feluri de amine.

	Temperatura topirei	Temperatura fierberei
Metilamina . . . . $CH_3-Az\,H_2$	—	—
Etilamina . . . . $CH_3-CH_2-Az\,H$	—	18°,7
Propilamina . . . . $CH_3-CH_2-CH_2-Az\,H_2$	—	31°
Butilamina . . . . $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Az\,H_2$	—	76°
Pentilamina . . . . $CH_3\,(CH_2)_3-CH_2-NH_2$	—	103°
Dimetilamina . . . $(CH_3)_2 = Az\,H$	—	64°,4
Dietilamina . . . . $(C_2H_5)_2 = Az\,H$	—	57°
Trimetilamina . . . $(CH_3)_3 \equiv Az$	—	9°,3
Trietilamina . . . . $(C_2H_5)_3 \equiv Az$	—	89°
Propenilamina (alilamina) $CH_2 = CH-CH_2-Az\,H_2$	—	58°
Fenilamina . . . . $C_6H_5\,Az\,H_2$	—8°	183°
Difenilamina . . . $(C_6H_5)_2 = Az\,H$	54	310°
Trifenilamina . . . $(C_6H_5)_3 \equiv Az$	117	se distruge
Fenil metilamina . . $C_6H_5.CH_3.Az\,H$	—	190°
Fenil dimetilamina . $C_6H_5.(CH_3)_2.Az$	5°	192°
Etan diamina . . . $C_2H_4\,(Az\,H_2)_2$	—	123°

Principalele proprietăţĭ chimice ale aminelor sunt următórele:

1. Aminele primare, fie ele mono saŭ di-amine, etc., tratate cu $Az\,O_2\,H$ daŭ reacţiunea următóre (*Sokoloff* şi *Strecker*, 1851):

$$\text{a)}\ \underset{\text{Etilamina.}}{C_2\,H_5.Az\,H_2} + \underset{\text{Acid azotos.}}{Az\,O_2\,H} = \underset{\text{Etanol.}}{C_2\,H_5.OH} + Az_2 + H_2\,O.$$

Cu tóte aminele obţinute de la propan în sus, obţinem numaĭ alcolĭ secundarĭ prin acéstă reacţiune.

$$\text{b)}\ \underset{\text{Fenilamina.}}{C_6\,H_5.Az\,H_2} + \underset{\text{Acid azotos.}}{Az\,O_2\,H} = \underset{\text{Fenol.}}{C_6\,H_5.OH} + Az_2 + H_2\,O.$$

Aminele cu catene ciclice daŭ fenolul ca termen de discompunere al unuĭ compus diazoic: (*Griess* 1862):

$$\underset{\text{Fenilamina.}}{C_6\,H_5.Az\,H_2} + \underset{\text{Acid azotos.}}{2Az\,O.OH} = \underset{\text{Azotit de diazobenzen.}}{C_6\,H_5{-}Az = Az{-}O.Az\,O} + 2H_2\,O.$$

$$C_6\,H_5{-}Az = Az{-}O.Az\,O + H_2\,O = C_6\,H_5.OH + Az_2 + Az\,O_2\,H$$

2. Aminele secundare daŭ cu acidul azotos reacţiunea următóre:

$$\underset{\text{Dietilamina.}}{(C_2\,H_5)_2.Az\,H} + Az\,O_2\,H = \underset{\text{Dietilamina nitrozată (Nitrosildietilamina).}}{\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \\ O\ Az \end{matrix} \Big\rangle Az}$$

Aminele terţiare nu daŭ nicĭ o reacţiune cu acidul azotos.

3. Aminele hidrocarburelor cu catene închise daŭ cu înlesnire producte de substituire prin elementele halogene saŭ prin acidĭ:

$$\text{a)}\ C_6\,H_5.Az\,H_2 + 3Br_2 = \underset{\text{Tribrom fenilamina = Anilina tribromată.}}{C_6\,H_2\,Br_3.Az\,H_2} + 3H\,Br$$

$$\text{b)}\ C_6\,H_5{-}Az\,H_2 + SO_4\,H_2 = C_6\,H_4 < \begin{matrix} Az\,H_2 \\ SO_3\,H \end{matrix} + H_2\,O.$$

Amino benzen sulfonic (derivatul sulfonic al anilineĭ).

4. Hidraţiĭ aminelor polisubstituite se discompun prin distilaţiune în amină terţiară, apă şi o hidrocarbură din seria $C_n\,H_{2n}$. Grupul care ese din moleculă este în tot-d'a-una cel maĭ puţin avut în carbon d. e.:

$$\underset{\text{Hidratul de pentil-butil-propil-etil amoniŭ.}}{HO{-}Az \begin{matrix} \diagup C_2\,H_5 \\ - C_3\,H_7 \\ - C_4\,H_9 \\ \diagdown C_5\,H_{11} \end{matrix}} = \underset{\text{Pentil-butil-propil-amina.}}{Az \begin{matrix} \diagup C_3\,H_7 \\ - C_4\,H_9 \\ \diagdown C_5\,H_{11} \end{matrix}} + \underset{\text{Eten.}}{C_2\,H_4} + H_2\,O$$

Când însă între grupurile substituite se află şi grupul metil, acesta

ne putênd da nascere la o hidrocarbură de seria $C_n H_{2n}$, ese din moleculă sub forma de alcool.

$$HO—Az\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\C_3H_7\\C_4H_9\end{cases} = Az\begin{cases}C_2H_5\\C_3H_7\\C_4H_9\end{cases} + CH_3.OH$$

Hidratul de butil-propil-etil-metil amoniŭ. Butil-propil-etilamina Metanol

5. Monoaminele, diaminele, etc., se pot combina direct cu acidiĭ haloidĭ saŭ oxigenaţĭ, dând săruri în raport cu numĕrul grupurilor amine, pe carĭ le aŭ în moleculă, d. e.:

$C_6H_5.AzH_3Cl$, $(CH_3)_2AzH_2.O.AzO_2$

Clorura de fenilamoniŭ. Azotat de dimetilamoniŭ.

$$(C_2H_5)_3.AzH.O\diagdown\diagup SO_2 \qquad CH_3.AzH_3.Cl$$
$$(C_2H_5)_3.AzH.O\diagup\diagdown \qquad\qquad CH_3.AzH_3.Cl$$

Sulfatul neutru de trietilamoniŭ. Clorura de etandiamoniŭ 1. 2.

Fenilamina = Anilina

$C_6H_5.AzH_2$

Numele de *anilină* vine de la *anil*, care în limba portugeză însemnéză *indigo*; prin distilarea acesteĭ substanţe s'a obţinut anilina de *Unverdorben* la 1826.

Preparaţia. Anilina se prepară reducênd prin hidrogen nitrobenzenul:

$$C_6H_5.AzO_2 + 3H_2 = C_6H_5AzH_2 + 2H_2O$$

Acéstă hidrogenare se face de obiceiŭ prin fer şi acid clorhidric

Proprietăţĭ. Anilina e un lichid incolor, cu miros slab caracteristic cu densitatea 1,04 (la 0°). Ea se topesce la—18° şi fierbe la 183°

Este fórte puţin solubilă în apă, uşor solubilă în etanol şi etan oxietan. Atât hidrogenul din catena închisă cât şi hidrogenul din grupul AzH_2 póte să fie substituit prin corpurĭ simple saŭ prin radicalĭ

a) $C_6H_5.AzH_2 + I_2 = C_6H_4IAzH_3I$

Iodura de iodofenilamoniŭ.

b) $2\,C_6H_5.AzH_2 + K_2 = 2\,C_6H_5AzH.K + H_2$

Fenilamina (Anilina) monopotasică.

Tot ast-fel s'a obţinut şi anilina dipotasică: $C_6H_5.AzK_2$.

Cu aceste corpurĭ s'aŭ obţinut aniline substituite prin diferiţĭ radicalĭ hidrocarbonaţĭ (amine secundare şi terţiare), d. e:

$$C_6H_5.AzH.K + C_6H_5Br = (C_6H_5)_2.AzH + KBr$$

Fenilamina monopotasică. Difenilamina.

$$C_6H_5.AzK_2 + 2C_2H_5I = C_6H_4.Az.(C_2H_5)_2 + 2KI$$

Fenilamina dipotasică. Fenildietilamina.

Oxidând anilina prin permanganatul de potasiŭ s'aŭ obținut corpurile următóre.

a) $2\left\{\begin{matrix} C_6H_5.Az\,H_2 \\ C_6H_5.Az\,H_2 \end{matrix}\right. + O_2 = 2\begin{matrix} C_6\,H_5.Az\,H \\ | \\ C_6\,\;H.Az\,H \end{matrix} + 2H_2\,O$ (*Hofmann*).

4 mol. Fenilamină. Benzenhidrazobenzen (Difenilhidrazina simetrică).

b) $\begin{matrix} C_6\,H_5.Az\,H_2 \\ C_6\,H_5.Az\,H_2 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} C_6\,H_5.Az \\ \| \\ C_6\,H_5.Az \end{matrix} + 2H_2\,O$ (*Mitscherlich* 1834).

Benzen azobenzen = Azobenzenul.

c) $2\left\{\begin{matrix} C_6H_5.AzH_2 \\ C_6H_5.AzH_2 \end{matrix}\right. + 3O_2 = 2\left\{\begin{matrix} C_6H_5.Az \\ | \\ C_6H_5.Az \end{matrix}\right\rangle O + 4H_2O$ (*Zinnin* 1826 oxidând cu $Cr\,O_3$ la 200°).

Benzenoxiazobenzen = Oxiazobenzenul.

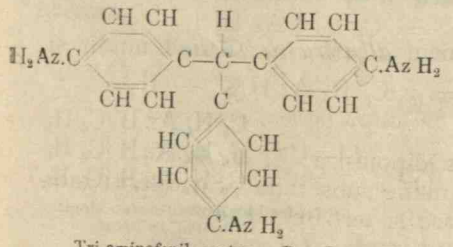
Intrebuințarea. Anilina și câțĭ-va din homologiĭ sĕĭ sunt bazele uneĭ seriĭ întregĭ de materiĭ colorate numite *colorĭ de anilină*.

Triamina trifenilmetanuluĭ = Triamidotrifenilmetan.

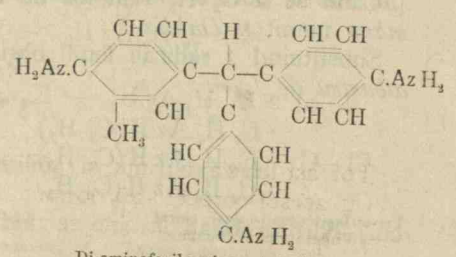
(Para — Leucanilina).

Acest corp este un derivat aminic al trifenilmetanuluĭ în care grupurile benzenice aŭ câte un grup $Az\,H_2$ în poziția para. El se numesce para leucanilina din cauză că este incolor și este capul uneĭ seriĭ de homologĭ, carĭ pot da nascere la diferițĭ derivațĭ. Formula brută și cea de constituție a leucanilineĭ este următórea:

$$CH\begin{cases} C_6\,H_4.Az\,H_2 \\ C_6\,H_4.Az\,H_2 \\ C_6\,H_4.Az\,H_2 \end{cases} \qquad CH\begin{cases} C_6\,H_3\,(CH_3).Az\,H_2 \\ C_6\,H_4.Az\,H_2 \\ C_6\,H_4.Az\,H_2 \end{cases}$$



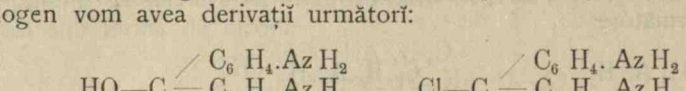
Tri-aminofenil metan = Para-Leucanilina.



Di-aminofenil-aminometofenil-metan = Leucanilina (Metilparaleucanilina).

Aceste corpurĭ pot avea numeroșĭ isomerĭ și prin substituirea hidrogenuluĭ lor cu radicaliĭ hidrocarbonațĭ daŭ numeroșĭ homologĭ. Constituția lor a fost studiată de frațiĭ *E.* și *O. Fischer* la 1880.

Inlocuind hidrogenul liber al metanului prin OH, saŭ un element halogen vom avea derivaţii următorĭ:



Rozanilina (Hidratul de paraleucanilină). = Tri aminofenil-metanol.

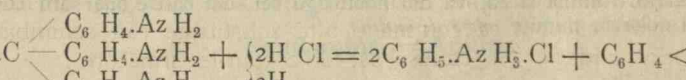
Fucsina (Clorura de paraleucanilină). = Tri-aminofenil-metan clorat.

Rozanilina se nasce prin oxidaţia unuĭ amestec de anilină, ortotoluidină $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ AzH_2 & 2. \end{cases}$ şi paratoluidină $\begin{cases} CH_3 & 1. \\ AzH_2 & 4. \end{cases}$ cu acid arsenic. Ea este o substanţă cristalizată în ace saŭ lamele micĭ, se înroşesce la aer şi se disolvă în etanol şi în apă caldă.

Tratată cu H Cl dă fucsina.

Fucsina a fost preparată la 1859 de *Verguin* la Lyon. Ea cristaliséză în lamele romboidale de colóre verdue, cu luciŭ metalic. Este fórte solubilă în apă, pe care o coloréză în roşu intens.

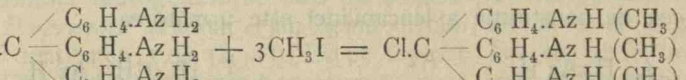
Incălditá cu H Cl la 200°, se discompune în modul următor:



Fucsina. Clorura de fenilamoniŭ. Clorura de metofenil amoniŭ (toluilamoniŭ).

Azaleina este azotatul para-leucanilineĭ $Az O_2 . O—C(C_6H_4 AzH_2)_3$. Ea este o materie colorantă de colóre roşie şi se întrebuinţéza pentru colorarea stofelor.

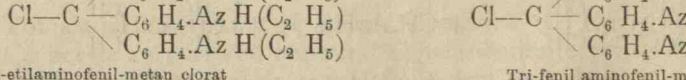
Violetul de Paris, descoperit de *Lauth* la 1861, a fost obţinut tratând fucsina cu metanul iodat:



Tri-aminofenil-metan clorat. Tri-metil-aminofenil-metan clorat.

Când se ia C_2H_5 I în loc de CH_3 I, se obţine *violetul luĭ Hofmann* numit şi *Dahlia*.

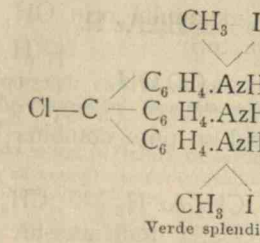
Substituind 3 radicalĭ fenilĭ obţinem *albastru de fucsină* numit şi *albastru de Lyon:*



Tri-etilaminofenil-metan clorat = Violetul luĭ Hofmann.

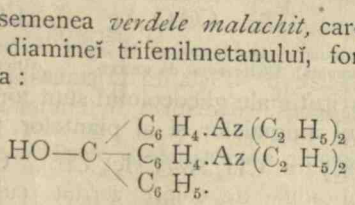
Tri-fenil aminofenil-metan clorat = Albastru de Lyon.

Dacă la prepararea violetuluĭ de Paris se introduce o cantitate maĭ mare de metan iodat peste etanoatul de rozanilină disolvat în metanol se obţine şi o materie verde, solubilă în apă sărată, numită *verde stabil* saŭ *verde splendid*. Constituţia acestuia e următórea:



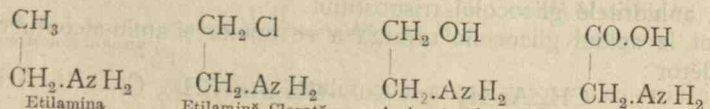
Verde splendid.

Se cunósce de asemenea *verdele malachit,* care e produsul de substituire prin etil al diaminei trifenilmetanului, formula lui de constituție este următórea :



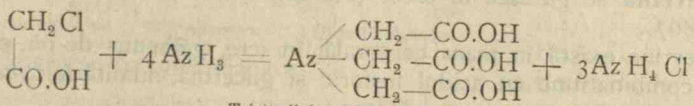
Amine acide.

Hidrocarbura substituită în locul unuĭ atom de hidrogen din molecula amoniacului póte să conțină o altă substituire saŭ schimbare produsă prin oxidație. Se cunosc ast-fel corpurile următóre :



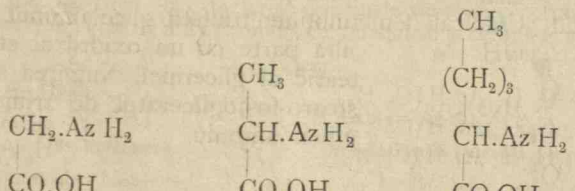
Etilamina — Etilamină Clorată — Aminoetanol (Glicolaminna) — Amonoetanoic. (Acidul glicolaminic)

Acéstă substituire se póte face de maĭ multe orĭ pentru a da amine secundare și terțiare de acéstă natură, ast-fel:



Trietaniloic amina = Acidul triglicolaminic

In acéstă grupă avem maĭ mulțĭ compușĭ, carĭ există în natură, precum:



Amino etanoic = Glicocol fuzibil 232°. — Àmino 2 propanoic = Alanina se sublimă 200°. — Amino 2 hexanoic. = Leucina, fus. 170°.

Aminoetanoicul = Glicocolul, a fost descoperit de *Braconnot* (1820), făcênd să fiarbă gelatina cu SO_4H_2. Sinteza luĭ a fost făcută de Strecker la 1862:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CO.OH \end{array} + AzH_3 = \begin{array}{l} CH_2.Az\,H_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + H\,Br$$

Etanoicbromat. — Amino etanoicul = Glicocol.

Glicocolul, fiind și basă și acid se póte combina și cu acidiĭ și cu basele, d. e.:

$$\begin{array}{l} CH_2.Az\,H_3.Cl. \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.Az\,H_2 \\ | \\ CO.O\,Ag \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.Az\,H_2 \\ | \\ CO.O.C_2\,H_5 \end{array}$$

Clorur de amoniŭ etanoic (Clorura de glicocol amoniŭ). — Amino etanoat de argint (Glicocolat de argint). — Amino etanoat de etil (Glicocolat de etil).

Produsele de substituție ale glicocoluluĭ sunt fórte importante, ele se găsesc în organismul animalelor și al plantelor, precum:

$$\begin{array}{l} CH_2.Az\,H\,(CH_3) \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.Az\,(CH_3)_3.Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.Az\,(CH_3)_2 \\ | \\ CO{-}O \end{array}$$

Metil amino etanoic (Metilglicocolul) = Sarcozina. — Clorura de trimetil amino etanoic (Clorura de trimetilglicocol) = Clorhidrat de betainâ. — Etan trimetil taina = Betaina

Betainele aŭ fost găsite în sfecle *(beta)* de *Liebreich* (1869). Ele sunt anhidritele glicocoluĭ trisubstituit.

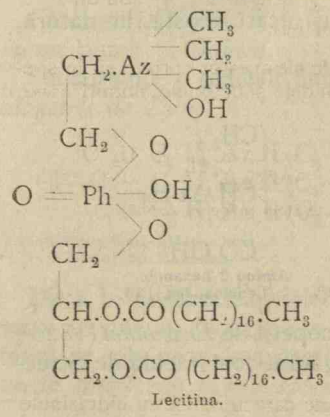
Tot la acidul glicocolic urméză a se anexa și amin-alcoolul corespundĕtor:

$$\begin{array}{l} CH_2.Az\,H_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.Az\,(CH_3)_3\,Cl \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

Aminoetanol = Glicolamina. — Clorur de trimetil amoniŭ etanol = Nevrina.

Nevrina se găsesce în creer și a fost făcută prin sinteză de *Würtz* la 1867.

Nevrina există în masa cerebrală, în icre, gălbenuș de oŭ, etc., într'o combinațiune cu acidul fosforic și glicerina, numită *lecitina*. Formula acestuĭ corp este următórea:



Lecitina.

Acest corp este un eter al acidului fosforic pe de o parte cu oxidrilul hidratuluĭ de trimetil glicolamoniŭ, iar pe de altă parte cu un oxidril al eteruluĭ distearic al glicerineĭ. Numirea sa ar fi: distearo-fosfogliceratul de trimetil-hidroxetilen amoniŭ.

Hidrazinele.

Hidrazinele sunt corpuri, cari se formézá prin substituirea radicalilor hidrocarbonați monovalenți în grupul H_2—Az—Az—H_2. Acéstă serie de corpuri a fost descoperită de *E. Fischer*.

Ele pot da nascere la patru feluri de producte de substituție și la isomeri prin poziținne d. e

a) $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > Az-Az < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ Metilhidrazina.

b) $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > Az-Az < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ Fenilhidrazina.

c) $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} > Az-Az < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ Fenilmetilhidrazina

d) $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > Az-Az < \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}$ Metan-hidrazo-benzen

Cele simetrice sunt considerate ca derivate ale grupuluĭ *hidrazoic* :

$H > Az-Az < H$, cum e casul *d* saŭ: $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > Az-Az < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$

numit: *metan hydrazo metan*. Cele nesimetrice sunt considerate ca *hidrazine* (a. b. c).

Azotul póte să devină pentavalent; de aicĭ se nasce grupul *hidrazoniŭ* comparabil cu amoniŭ, d. e. :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \Big\rangle Az-Az\ H_2$$

Fenildietilhidrazoniŭ.

Preparațiuni. Hidrazinele se prepară prin următórele metode:

1. Hidrogenând nitrosoaminele :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ Az\,O \end{matrix} \Big\rangle Az + 2H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > Az-Az\,H_2 + H_2\,O.$$

Dimetil aminonitrosată = Nitrosoamina. Dimetilhidrazina.

2. Hidrogenând corpurile diazoice :

$$C_6H_5.Az = Az.Cl + 2Sn\,Cl_2 + 3HCl = \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > Az-Az\,H_2 + 2Sn\,Cl_4$$

Clorura de diazobenzen. Fenilhidraziua.

Proprietăți generale. Unul din caracterele principale ale acestor corpuri și în special al fenilhidrazineĭ este de a da compuși cu aldehidele și cetonele, numiți *azone*.

a) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.O \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > Az-Az\,H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} = Az-Az < \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} + H_2\,O$

Etanol. Fenilhidrazina. Etanhidrazona (Aldehid-Azonă).

b) $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > Az-Az\,H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = Az-Az < \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} + H_2\,O.$

Propanon. Propanhidrazona (Aceton-Azonă).

Glucoza, levuloza și materiile zacharate daŭ azone caracteristice cu hidrazinele

Derivații azoici și diazoici.

Aceste corpuri aparțin aceluiași grup: H—Az = Az — H.

Când amêndoi hidrogenii sunt înlocuiți prin radicali hidrocarbonați monovalenți ca: fenilul, tolilul, etc., corpurile se numesc *derivați azoici*, d. e:

$C_6H_5Az = Az.C_6H_5$ — Benzenazobenzen (Azobenzenul)

$CH_3 — C_6H_4.Az = Az.C_6H_4 — CH_3$ — Toluenazotoluen. [Azotoluenul (orto, meta sau para)].

Când unul dintre atomii de hidrogen este înlocuit printr'un haloid, radical acid, oxidril sau chiar grupul AzH_2, corpurile se numesc *derivați diazoici*, d. e:

$C_6H_5.Az = Az.Cl$ — Clorura de diazobenzen.

$C_6H_5.Az = Az.O.SO_2.OH$ — Sulfatul de diazobenzen.

$C_6H_5Az = Az.OH$ — Hidrat de diazobenzen.

$C_6H_5.Az = Az.Az\,H.C_6H_5$. — Benzendiazofenilamina, (Diazobenzenanilina Diazoamidobenzen).

Derivații azoici pot să se transforme în hidrazine prin hidrogenare: derivații diazoici dau fenoli prin acidul azotos.

Fosfine.

Fosforul dă cu radicalii hidrocarbonați compuși analogi aminelor, numiți *fosfine*, cari pot fi primare, secundare sau terțiare ca și aminele.

Fosfinele primare și secundare se prepară după procedeul lui *Hofmann*.

$$2PhH_4.I + 2C_2H_5.I + ZnO = 2C_2H_5.PhH_3.I + ZnI_2 + H_2O.$$

Iodura de fosfoniu. — Iodura de etil fosfoniu

Fosfinele terțiare se prepară după procedeul lui *Thénard* (1846):

$$2PhCl_3 + 3(CH_3)_2Zn = 2Ph(CH_3)_3 + 3ZnCl_2.$$

Trimetilfosfina.

Cu trimetilfosfina putem obține derivații grupului fosfoniu, d. e:

$$Ph(CH_3)_3 + CH_3I = Ph(CH_3)_4I.$$

Iodura de tetrametilfosfoniu.

Acest corp dă cu Ag(OH) corpul următor:

$Ph(CH_3)_4.OH$ = hidratul de tetrametilfosfoniu.

Arsinele.

Arsinele primare și secundare nu se cunosc. Arsinele terțiare se prepară întocmai ca fosfinele, tratând arseniurile metalelor cu iodurele alcoolice:

$$AsK_3 + 3(C_2H_5)I = As(C_2H_5)_3 + 3KI.$$

Trimetilarsina.

Cu acésta se obțin corpurile:

$As(C_2H_5)_4I$ — Iodura de tetraetil arsoniu. — și — $As(C_2H_5)_4.OH$ — Hidratul de tetraetilarsoniu. — ca și la fosfor.

Arsenicul dă compuși analogi cu hidrazinele, numiți *cacodilĭ*, din cauza mirosului lor displăcut, și carĭ aŭ fost descoperiți de *Cadet* (1760):

$$(CH_3)_2\,As - As\,(CH_3)_2.$$

Cacodil

Acest corp este analog cu tetrametilhidrazina. Prin oxidație el dă oxidul de cacodil și acidul cacodilic:

$(CH_3)_2\,As{-}O{-}As\,(CH_3)_2$ — Oxid de cacodil.

$O = As \lessdot {(CH_3)_2 \atop OH}$ — Acid cacodilic.

Stibine.

Se cunosc numaĭ stibine *terțiare*, carĭ se prepară ca și fosfinele. Din cauză că stibiul póte fi pentavalent ele se combină ușor cu 2 atomĭ de Cl, Br, etc. Acești compuși tratați cu metanzincmetan ne daŭ stibiupentametil:

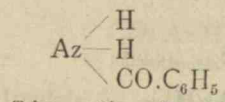
$$Sb\,(CH_3)_3.\,I_2 + (CH_3)_2\,Zn = Sb\,(CH_3)_5 + Zn\,I_2$$

Se cunósce de asemenea și hidratul de tetrametilstiboniŭ:

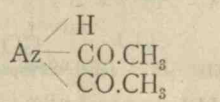
$$Sb\,(CH_3)_4\,OH.$$

Amidele.

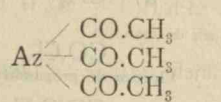
Amidele sunt corpurĭ carĭ se formézĕ prin substituirea hidrogenuluĭ din amoniac prin radicalĭ acidĭ. Ele pot fi *primare*, *secundare* saŭ *terțiare* ca și aminele, d. e:



Toluen amida = Benzamida (amidă primară).

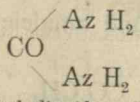


Dietanamida = Diacetamida (amidă secundară).

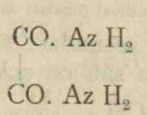


Trietanamida = Triacetamida (amidă terțiară).

Acidiĭ polibazicĭ daŭ poliamide, d. e.:

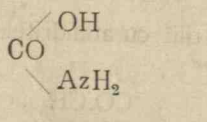


Carbodiamida = Urea (diamida acidului carbonic).

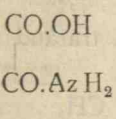


Etandiamida = Oxamida (diamida acidului oxalic).

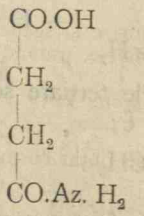
Se póte de asemenea ca nu toți carboxiliĭ unuĭ acid polibazic să fie transformați în grupurĭ amide; în acest caz avem *amide acide:*



Aminometanoic = Acidul carbamic.

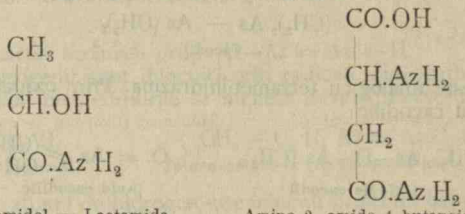


Etanamidoic = Acidul oxamic.



Butanamidoic = Acidul succinamic.

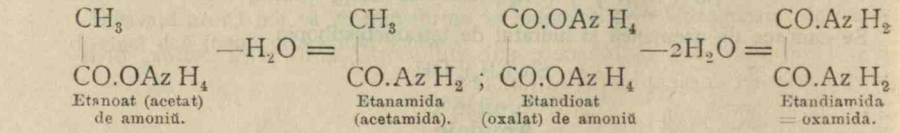
De asemenea se póte ca acidul care dă nascere la amidă să aibă în el grupuri alcoolice, aldehidice, amine, etc. d. e.,:



Propanamidol = Lactamida (alcool amidă). Amino 2, amido 4 butanoic = Asparagina (acid, amidă și amină).

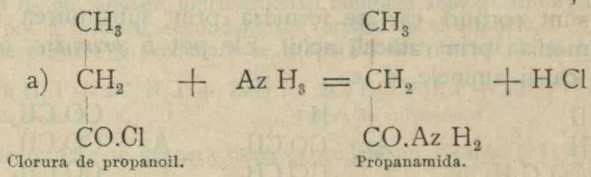
Preparația. Metodele generale, prin cari se prepară amidele, sunt următórele:

1. Deshidratând sărurile de amoniŭ ale acizilor mono saŭ polibazici *(Dumas, Malagutti, Leblanc,* 1846):

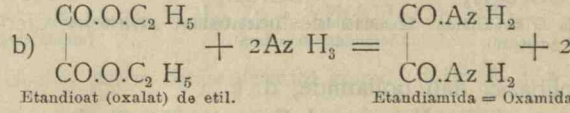


Etanoat (acetat) de amoniŭ. Etanamida (acetamida). Etandioat (oxalat) de amoniŭ. Etandiamida = oxamida.

2. Tratând cu amoniac clorurile acide saŭ eteriĭ acizilor:

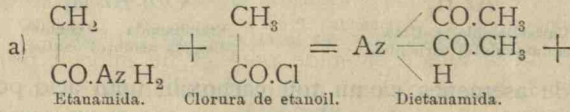


Clorura de propanoil. Propanamida.

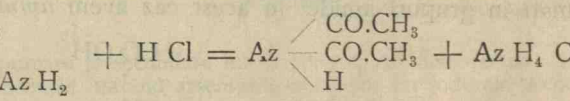


Etandioat (oxalat) de etil. Etandiamida = Oxamida.

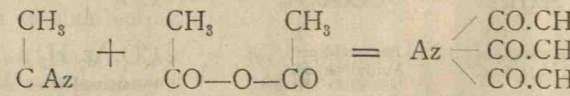
3. Amidele secundare se pot prepara tratând amidele primare cu clorurele acide saŭ cu acid clorhidric, d. e:



Etanamida. Clorura de etanoil. Dietanamida.



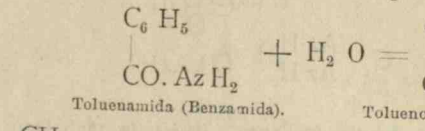
4. Amidele terțiare se prepară tratând nitriliĭ cu anhidritele acide la 200°, d. e:



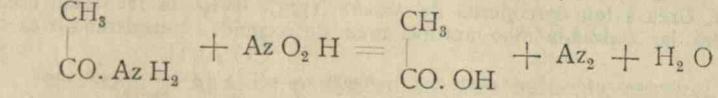
Etan nitril. Oxid de etanoil. Trietanamida.

Proprietăți:

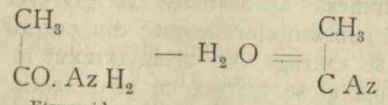
1. Tratate cu H_2O sau cu AzO_2H, amidele dau acizi:



Toluenamida (Benzamida). Toluenoat (Benzoat) de amoniu.

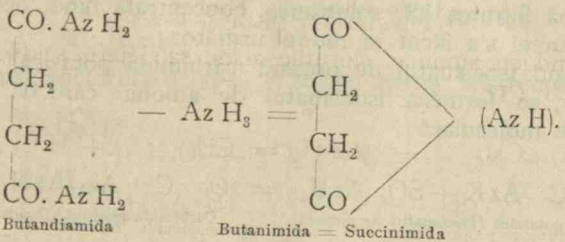


2. Prin deshidratare dau nitrili:



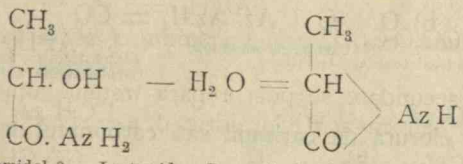
Etanamida Etannitril.

3. Diamidele pot da nascere sub influența căldurei la *imide*, prin perderea unei molecule de amoniac:



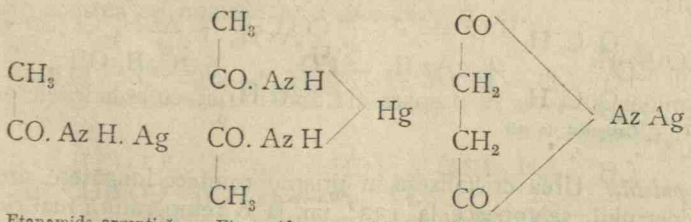
Butandiamida Butanimida = Succinimida

Imidele se mai obțin și prin deshidratarea amidelor alcoolice:



Propanamidol 2 = Lactamida. Propaniloilimida 1.2 = Lactimida.

Hidrogenul de la amide și imide póte să fie înlocuit prin metale sau prin radicali hidrocarbonați monovalenți. In acest cas corpurile se numesc *aminamide*, d. e.:



Etanamida argentică. Etanamida mercurică. Butanimida (Succinimida) argentică.

Carbodiamida = Urea.

$$O = C \begin{matrix} Az\,H_2 \\ Az\,H_2 \end{matrix}$$

Istoricul. Urea a fost descoperită de *Rouelle* (1773). *Wöhler* la 1828 făcu urea prin sinteză iar *Dumas* la 1830 apropiă urea de oxamidă, considerând-o ca o diamidă.

Starea naturală. Urea se găsesce în urina omuluĭ și a multor mamifere. Omul eliminéză aproximativ 40 gr. uree pe ḑi. Ea provine din oxidaţiunea substanţelor azotate din corpul nostru.

Preparaţia. Urea se extrage din urina omuluĭ în modul următor: Se concentréză urina și se tratéză cu acid azotic. Se formézĕ astfel azotat de uree, care fiind insolubil se izoléză prin filtrare. Acest azotat de uree se decoloréză la cald prin negrul animal și se tratéză cu carbonat de bariŭ. Azotatul de bariŭ format, cristaliséză maĭ întâiŭ și după filtrarea luĭ, soluţiunea, concentrată fiind, depune urea.

Sinteza ureeĭ s'a făcut în modul următor:

1. Tratând isocianatul de potasiŭ (carbimida potasică) cu sulfatul de amoniŭ; se formézĕ isocianatul de amoniŭ care dă urea prin transpoziţie moleculară:

a) $2O=C=Az\,K + SO_4\,(Az\,H_4)_2 = 2O=C=Az.\,(Az\,H_4) + SO_4\,K_2.$

Carbimida potassică (Isocianatul de potasiŭ) — Carbimida amonică (Isocinatul de amoniŭ).

b) $O=C=Az.\,Az\,H_4 = CO \begin{matrix} Az\,H_2 \\ Az\,H_2 \end{matrix}$

Carbimida amonică. — Carbodiamida = Urea.

2. Tratând clorura de carbonil saŭ carbonatul de etil cu amoniac

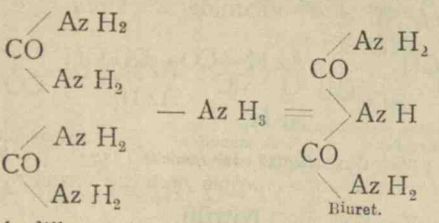
a) $CO\,Cl_2 + 4Az\,H_3 = CO \begin{matrix} Az\,H_2 \\ Az\,H_2 \end{matrix} + 2Az\,H_4\,Cl.$

b) $CO \begin{matrix} O.\,C_2\,H_5 \\ O.\,C_2\,H_5 \end{matrix} + 2Az\,H_3 = CO \begin{matrix} Az\,H_2 \\ Az\,H_2 \end{matrix} + 2C_2\,H_5\,OH.$

Carbonat de etil.

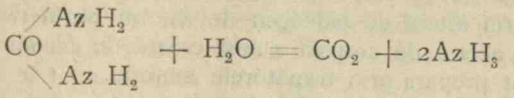
Proprietăţi. Urea cristaliséză în prisme rombice lungărețe, are gustul salpetruluĭ, se topesce la 132°, iar la o temperatură maĭ ridicată se discompune.

1. Căldura o transformă în *biuret (Wiedemann)*:

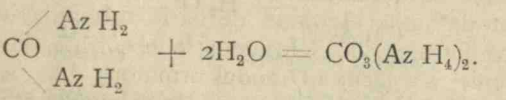


Biuret.

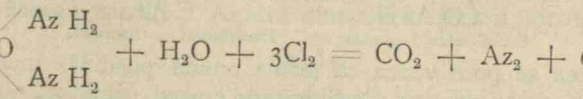
2. Acidiĭ și alcaliile o discompun sub influența căldureĭ, în modul următor:

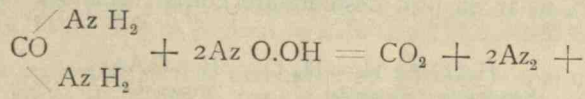


3. Apa la 140° (în tuburĭ închise) saŭ fermentul *bacillus ureae (Van Thiegem*, 1864) transformă urea în carbonat de amoniŭ:

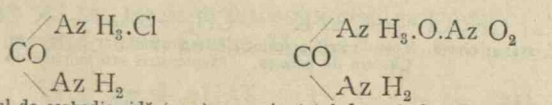


4. Clorul, anhidrida azotósă și acidul azotos, discompun urea.

a) 

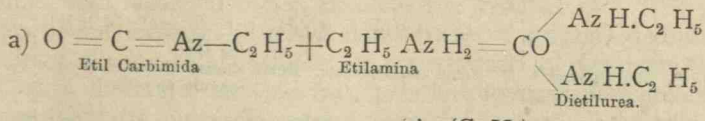
b) 

5. Urea, póte să se combine cu acidiĭ, prin unul din grupurile amigene : $Az\,H_2$ precum :

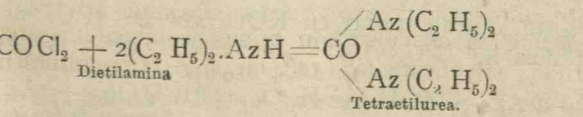


Clorhidratul de carbodiamidă (uree). Azotatul de carbodiamidă (uree).

6. Se póte obține uree, în care hidrogenul din grupurile $Az\,H_2$, e înlocuit în parte saŭ în total prin radicalĭ hidrocarbonațĭ monovalențĭ; acestea se numesc *uree alcoolice;* d. e.:

a) 

Etil Carbimida — Etilamina — Dietilurea.

b) 

Dietilamina — Tetraetilurea.

7. Când hidrogenul din grupurile $Az\,H_2$ e înlocuit prin radicalĭ acidĭ, avem *ureide*, d. e.:

$$\begin{matrix} /Az\,H.CO.CH_3 \\ CO \\ \backslash Az\,H_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} /Az\,H—CO—CO.OH \\ CO \\ \backslash Az\,H_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} /Az\,H—CO \\ CO \qquad | \\ \backslash Az\,H—CO \end{matrix}$$

Etanoil ureida (Acetilureida). — Urea etanoiloic (Acidul oxaluramic). — Etandioilurea = Acid parabanic (Oxalilureida).

Nitrilii.

Se numesc nitrilĭ, corpurile carĭ se nasc din hidrocarbure prin înlocuirea a treĭ atomĭ de hidrogen de la un atom de carbon prin azot. Clasa acésta de corpurĭ a fost creată de *Dumas* la 1847.

Eĭ se pot prepara prin următórele metode:

1. Prin deshidratarea amidelor, d. e:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.Az\,H_2 \end{matrix} \quad - H_2O = \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\,Az \end{matrix}$$

Etanamida (Acetamida). — Etannitril.

$$\begin{matrix} CO.Az\,H_2 \\ | \\ CO.Az\,H_2 \end{matrix} \quad - 2H_2O = \quad \begin{matrix} C\,Az \\ | \\ C\,Az \end{matrix}$$

Etandiamida (Oxamida). — Etandinitril = Cianogen.

Din acestea se póte vedea că prima amidă posibilă, metanamida (formiamida), ne-ar da prin deshidratare corpul următor, numit *acid cianhidric*:

$$H.CO.Az\,H_2 — H_2O = H—C.Az$$

Metanamida (Formiamida) — Metannitril = Acid cianhidric (nitril formic).

2. Tratând derivaţiĭ haloidĭ aĭ hidrocarburelor prin cianurile alcaline:

$$a)\ CH_3.Cl + CAz\,K = CH_3—CAz + K\,Cl$$

Metan clorat. — Metan nitril potasic Cianura de potasiŭ. — Etan nitril (Acetonitril saŭ cianura de metil).

$$b)\ \begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CH_2\,Cl \end{matrix} + 2C\,Az\,K = \begin{matrix} C\,Az \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C\,Az \end{matrix} + 2K\,Cl$$

Etan diclorat 1. 2. — Metan nitril potasic. — Butan dinitril (Nitrilul succinic) = Cianura de etilenă

1. *Proprietăţi.* Nitrilii trataţi cu KOH saŭ cu $H\,Cl$ şi apă, daŭ acidĭ (reacţiunea luĭ *Pelligot*).

$$a)\ H—C\,Az + KOH + H_2O = HCO.OK + Az\,H_3$$

Metan nitril — Metanoat de potasiŭ.

b) $CH_3—C\,Az + KOH + H_2O = CH_3—CO.OK + Az\,H_3$

Etan nitril — Etanoat de potasiŭ

c) $C\,Az—C\,Az + 2KOH + 2H_2O = \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + 2Az\,H_3$

Etan dinitril — Etandioat de potasiŭ

d) $\begin{matrix} CH_2.C\,Az \\ | \\ CH_2.C\,Az \end{matrix} + 2H\,Cl + 4H_2O = \begin{matrix} CH_2—CO.OH \\ | \\ CH_2—CO.OH \end{matrix} + 2Az\,H_4Cl$

Butan dinitril — Butan dioic = Acid succinic.

2. Nitriliĭ pot da amine prin hidrogenare (reacțiunea luĭ *Mendius* 1862):

$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CAz \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.Az\,H_2 \end{matrix}$

Etannitril — Etilamina

$\begin{matrix} C\,Az \\ | \\ C\,Az \end{matrix} + 4H_2 = \begin{matrix} CH_2AzH_2 \\ | \\ CH_2AzH_2 \end{matrix}$

Etan dinitril = Cianogen — Etendiamina.

Metan nitril = Acidul cianhidric (Nitril formic).

HCAz.

Istoricul. Acest corp a fost descoperit de *Scheele* (1782), care l'a numit *acid prusic*. *Gay-Lussac* (1811) l'a preparat în stare curată și a stabilit compoziția luĭ.

Starea naturală. Acidul cianhidric se găsesce în maĭ multe plante precum: florile de piersecĭ, foile de cireșĭ, sîmburiĭ de piersecĭ, zarzăre, cireșe, migdale amare și în rădăcina de *iatropa manihot*. Țuica, ratafia, kirșul, conțin micĭ cantitățĭ de acid cianhidric.

Prepararea. El se prepară discompunênd amigdalina saŭ tratând cianura de mercur cu H Cl saŭ H_2S.

$$(C\,Az)_2\,Hg + 2H\,Cl = Hg\,Cl_2 + 2C\,AzH.$$

Proprietățĭ. Acidul cianhidric este un corp lichid, cu miros de migdale amare și fórte otrăvitor. El ferbe la 26°,5 și se solidifică la —15°. Densitatea luĭ e 0,697 la 18°.

Aprins fiind, arde cu o flacără albăstrue violetă.

El se polimerizéză cu ușurință dând trimetan nitrilul (acidul tricianhidric): $C_3\,Az_3\,H_3$. *Pellouze* l'a transformat în metanoat de amoniŭ, prin hidratare, iar *Mendius*, prin hidrogenare, în metilamină.

Cu metalele dă numeróse sărurĭ, (prin înlocuirea hidrogenuluĭ sĕŭ) numite *cianure*, carĭ se aséměnă mult cu sărurile haloide.

Intre acestea maĭ însemnate sunt următórele:

Cianura de potasiŭ = Metan nitrilul potasic, K Az C, se obține

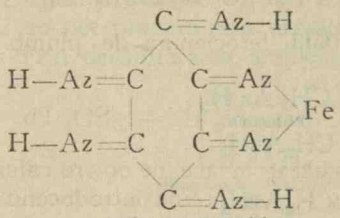
prin descompunerea ferocianureĭ de potasiŭ prin căldură (la roșu). Ea cristaliséză în cuburĭ și se topesce la roșu. Soluțiunea eĭ este alcalină și se transformă cu timpul în metanoat (formiat).

Ea este fórte otrăvitóre și precipită azotatul de argint, formând cianura de argint.

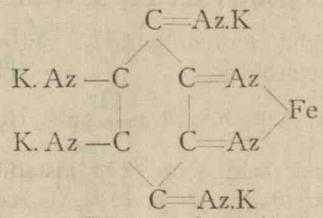
Ferocianurele și fericianurele. Acidul cianhidric póte da nascere, prin polimerizare, la corpurĭ maĭ complexe, a căror constituție a fost indicată de *Friedel* de la 1887, numite *cianure duble.*

Aceste cianure duble (ferocianure și fericianure), sunt datorite prezenței *acidului ferocianhidric* în moleculele lor:

Tratând ferocianurele cu acid clorhidric, obținem acidul ferocianhidric, a căruĭ constituție este următórea:



Acidul ferocianhidric



Ferocianura de potasiŭ

Acidul ferocianhidric este un corp alb cristalisat în lamele micĭ. Hidrogenul luĭ póte să fie înlocuit prin diferite metale, dând sărurĭ numite *ferocianurĭ.*

Ferocianura de potasiŭ se obține tratând o sare ferósă prin cianura de potasiŭ. Soluțiunea fiind concentrată depune cristale galbene de ferocianură: $(C\,Az)_6\,Fe\,K_4 + 3\,H_2O$.

Ea dă prin dubla descompunere, numeróse sărurĭ, din cauza acésta se întrebuințéză ca reactiv pentru a caracteriza diferite metale:

$$(C\,Az)_6\,Fe\,K_4 + 2(AzO_3)_2Pb = (C\,Az)_6\,Fe\,Pb_2 + 4\,Az\,O_3\,K.$$

Cu sărurile de fer obținem douĕ corpurĭ după cum se întrebuințéză o sare ferósă saŭ o sare ferică:

a) $(C\,Az)_6\,Fe\,K_4 + 2SO_4\,Fe = (C\,Az)_6Fe_3 + 2SO_4K_2.$
Ferocianura de potasiŭ. Ferocianura ferósă.

b) $3(CAz)_6Fe\,K_4 + 2(SO_4)_3Fe_2 = [(CAz)_6Fe]_3(Fe_2)_2 + 6SO_4K_2.$
Ferocianura ferică=Albastru de Prusia.

Ferocianura ferósă e un corp de colóre albă, pĕ când ferocianura ferică e un corp albastru, numit *albastru de Prusia*, fórte întrebuințat în văpsitorie.

Ferocianura ferósă se oxidéză cu încetul la aer transformându-se în ferocianură ferică și sesquioxid de fer.

$$6(C\,Az)_6Fe_3 + 3O_2 = 2[(C\,Az)_6Fe]_3\,(Fe_2)_2 + 2Fe_2O_3.$$
Ferocianură ferósă. Ferocianură ferică

Ferocianura de potasiŭ se întrebuinţézĕ la prepararea oxiduluĭ de carbon *(Bunsen)* şi a acidulŭĭ cianhidric *(Wöhler)*:

a) $(CAz)_6Fe\,K_4 + 6SO_4H_2 + 6H_2O = 6CO + 3SO_4\,(Az\,H_4)_2 + 2SO_4K_2 + SO_4Fe.$

b) $2\,(C\,Az)_6Fe\,K_4 + 3SO_4H_2 = 6HC\,Az. + 3SO_4\,K_2 + (C\,Az)_6Fe_2K_2$

Ferocianura de potasiŭ şi fer.

Fericianurile sunt formate din acidul fericianhidric. Acest acid rezultă din unirea a douĕ molecule de acid ferocianhidric, pierdênd hidrogen; formula luĭ e următórea:

$$(C\,Az)_{12}\,Fe_2\,H_6 = H_3\,Fe\,(C\,Az)_6—(C\,Az)_6\,Fe\,H_3.$$

Acidul fericianhidric se obţine tratând ferocianura de plumb cu acid clorhidric:

$$(C\,Az)_{12}\,Fe_2\,Pb_3 + 3SO_4\,H_2 = (C\,Az)_{12}\,Fe_2\,H_6 + 3SO_4\,Pb.$$

Acest acid e un corp instabil, cristalizat în ace de colóre cafenie. *Fericianura de potasiŭ*, $(C\,Az)_{12}\,Fe_2\,K_6$, se obţine introducênd un curent de clor într'o soluţiune de ferocianură de potasiŭ:

$$2(C\,Az)_6\,Fe\,K_4 + Cl_2 = (C\,Az)_{12}\,Fe_2\,K_6 + 2K\,Cl.$$

Fericianura dă prin dubla discompunere diferite sărurĭ, ast-fel cu sărurile feróse dă un precipitat albastru, numit *albastrul luĭ Turnbull*, pe când cu sărurile ferice nu se obţine nicĭ un precipitat, ci numaĭ o colorăţiune brună:

a) $(C\,Az)_{12}\,Fe_2\,K_6 + 3SO_4\,Fe = (C\,Az)_{12}\,Fe_2\,Fe_3 + 3SO_4\,K_2.$

Fericianura feróşă (albastrul luĭ Turnbull).

Întrebuinţarea. Ferocianura şi fericianura de potasiŭ se întrebuinţézĕ ca reactivĭ în laborator din cauză că daŭ precipitate saŭ colorăţiunĭ caracteristice cu numeróse metale. Nicĭ unul dintre aceste corpurĭ nu este otrăvitor, ceea ce dovedesce maĭ mult că în cianurele duble nu maĭ avem acid cianhidric, ci numaĭ elementele luĭ legate în mod diferit între ele.

Metan nitrilolul = Acidul cianic

$$Az \equiv C—OH.$$

Sunt numeróse corpurĭ, carĭ se aséměnă prin constituţia lor cu metan nitrilul. Ast fel se cunosc următórele:

$H.CAz$	$Cl.CAz$	$HO.CAz$	$H_2\,Az.CAz$
Metan nitril = Acid cianhidric.	Metan nitril clorat = Clorura de cianogen.	Metan nitrilol = Acidul cianic.	Metan nitrilamina = Cianamida.

Acidul cianic nu a fost izolat în stare pură, dar se cunosc fórte mulți derivați ai lui; ast-fel:

$$\underset{\text{Metan nitril clorat.}}{Cl.C\,Az} + 2KOH = \underset{\text{Metan nitrilol potassic (Cianat de potasiŭ).}}{Az\,C{-}OK} + KCl + H_2O.$$

Tot ast-fel tratând Cl.CAz cu etanolul sodic vom avea metan nitrilolul etilic (cianatul de etil):

$$Cl.C\,Az + \underset{\text{Etanol sodic}}{C_2H_5.O\,Na} = \underset{\text{Metan nitrilol etilic}}{Az\,C{-}O.C_2H_5} + Na\,Cl.$$

Oxidrilul metan nitriloluluĭ (acidului cianic) póte fi înlocuit prin sulfhidril și se cunósce ast-fel metan nitril thiol potassic (sulfocianatul de potasiŭ): AzC—SK, care e un reactiv fórte căutat pentru sărurile de fer.

Acidul cianic, care a fost descoperit de *Cloëz*, la 1866, are ca isomer imida ureeĭ numită *carbimida* saŭ acid *isocianic:* O=C=Az H, descoperit de *Liebig* și *Wöhler* (1822), cu care Würtz (1848) făcu aminele. Și la acest corp hidrogenul azotuluĭ póte fi înlocuit printr'un metal saŭ radical formând *isocianații*, isomerĭ cu *cianații*, precum:

$$\underset{\text{Carbimida potasică.}}{O = C = Az.K} \quad , \quad \underset{\text{Carbimida etilică.}}{O = C = Az.C_2H_5}.$$

Etandinitil = Cianogenul (Nitrila oxalică).

CAz—CAz.

El a fost preparat de *Gay-Lussac* (1811), discompunênd prin căldură metan nitrilul mercuric (cianura de mercur):

$$\underset{\text{Metan nitril mercuric.}}{(CAz)_2\,Hg} = Hg + \underset{\text{Etandinitril = Cianogen.}}{CAz{-}CAz}$$

Se maĭ póte obține prin distilația etandioatuluĭ (oxalatuluĭ) de amoniŭ:

$$\begin{matrix} CO.O.Az\,H_4 \\ | \\ CO.O.Az\,H_4 \end{matrix} - 4H_2O = \begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix}$$

Etandinitrilul = Cianogenul, e un corp gazos, se licheface la —25° la presiunea normală saŭ la temperatura ordinară sub presiunea de 4 atmosfere. El fierbe la —21° și cristalisézā la —34°. Este fórte otrăvitor și arde cu flacăra roză. Trecut peste potasiŭ încălțit într'o țévă, dă cianura de potasiŭ. Tratat cu KOH dă cianura și cianatul de potasiŭ:

$$\underset{\text{Etandinitril}}{CAz - CAz} + 2KOH = \underset{\text{Metan nitril potassic}}{CAz\,K} + \underset{\text{Metan nitrilol potassic.}}{CAz.OK} + H_2O$$

Soluțiunea luĭ apósă, lăsată la lumină, se înegresce dând maĭ multe corpurĭ, între care găsim și etandioatul de amoniŭ:

$$\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} CO.O\,Az\,H_4 \\ | \\ CO.O\,Az\,H_4 \end{matrix}$$

Etandinitril. Etandioat de amoniŭ.

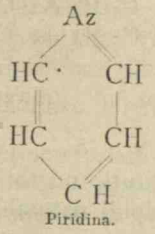
Cianogenul, în contact cu hidrogenul în stare născêndă, dă diamina glicoluluĭ:

$$\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix} + 4H_2 = \begin{matrix} CH_2.Az\,H_2 \\ | \\ CH_2.Az\,H_2 \end{matrix}$$

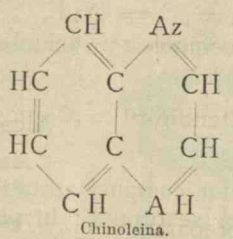
Etandinitril Etandiamina.

Piridine și Chinoleine.

Paralel cu seria benzenuluĭ și a naftalenuluĭ s'aŭ găsit douĕ alte serĭ aprópe identice cu acestea, cu singura deosebire numaĭ, că termenĭĭ lor sunt corpurĭ azotate, carĭ diferă în mod teoretic de benzen, naftalen și homologiĭ lor prin faptul că un grup CH_2 din catena închisă este înlocuit prin azot. Capiĭ acestor serĭ sunt: *Piridina* și *Chinoleina*.



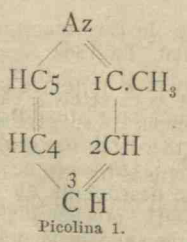
Piridina.



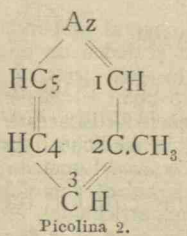
Chinoleina.

Ambele aceste corpurĭ pot primi substituțiunĭ în locul hidrogenuluĭ ce aŭ în moleculă; ast-fel înlocuindu-l prin radicalĭ hidrocarbonațĭ obținem homologiĭ lor, iar înlocuindu-l prin OH, O, CO.OH, etc., vom avea corpurĭ asemenea celor ce se obțin de la benzen.

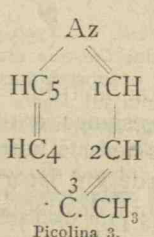
Homologiĭ aŭ fórte mulțĭ isomerĭ în aceste serĭ, ast-fel productele monosubstituite ale piridineĭ, d. e. metilpiridina (picolina), sunt în numĕr de treĭ, după pozițiile pe carĭ le ocupă grupul CH_3 față cu azotul



Picolina 1.



Picolina 2.



Picolina 3.

Numĕrul isomerilor pentru metilchinoleină se ridică la șépte.

Piridina este o substanță lichidă cu densitatea 0,986 la 0° și fierbe la 116°,7. Ea se extrage din oleurile obținute prin distilația córnelor, óselor și altor substanțe organice, în carĭ se găsesce alăturea cu maĭ mulțĭ homologĭ.

In stare pură se obține prin distilația acidilor carbopiridicĭ cu oxid de calciŭ:

$$\underset{\text{Piridin metanoic (Acidul carbopiridic).}}{C_5 H_4 Az—CO.OH} + Ca O = \underset{\text{Piridina.}}{C_5 H_5 Az} + CO_3 Ca$$

Chinoleina este un lichid cu densitatea 1,095 la 20° și fierbe la 239°. Ea se obține prin distilația oleurilor de óse, gudrónelor de la distilația cărbunilor de pământ saŭ prin distilația cu KOH a unor alcaloidĭ ca: cinconina, chinina, strichnina, etc.

Se cunosc următoriĭ derivați maĭ principalĭ de la aceste corpurĭ:

Piridina monobromată	$C_5 H_4 Az Br$ (2)
Derivatul sulfonic al piridineĭ	$C_5 H_4 Az (SO_3 H)$ (2)
Acidul carbopiridic = acidul nicotianic .	$C_5 H_4 Az.CO.OH$ (2)
Acidul pentacarbopiridic	$C_5 Az.(CO.OH)_5$
Piridona	$CH \lessgtr \begin{matrix} CH—CO \\ CH—CH \end{matrix} \gtrless Az H$
Chinoleina biclorată	$C_9 H_5 Az Cl_2$ (1. 2)
Oxichinoleina	$C_9 H_6 Az (OH)$ (1)
Acidul carbochinoleic = acidul cinconic.	$C_9 H_6 Az (CO.OH)$ (3)

Alcaloidiĭ.

Alcaloidiĭ suut compușĭ azotațĭ cu constituție nu tot-d'a-una bine cunoscută, carĭ se produc: în plante (alcaloidĭ naturalĭ), în animale (leucomaine), în timpul putrediriĭ materiilor organice (ptomaine) și prin sinteză în laboratóre (alcaloidĭ artificialĭ).

S'a reușit a se face în mod sintetic maĭ mulțĭ dintre alcaloidiĭ naturalĭ și a se afla prin discompunerĭ constituția unuĭ mare numĕr dintre ceĭ-l'alțĭ. Din tóte aceste lucrărĭ s'a putut vedea că alcaloidiĭ sunt substanțe fórte complexe, maĭ în tot-d'a-una cu funcțiunĭ multiple, d. e. fenolĭ, alcoolĭ, eterĭ, acidĭ, amine, amide, etc., substituite în catena piridineĭ, chinoleineĭ și a homologilor lor.

Istoricul. La 1792 *Fourcroy* observă maĭ întâiŭ că apa, în care macerase cója arboreluĭ *Cinconia* era alcalină și dedea un mic precipitat. La 1804 *Séguin* descoperi o substanță cristalină în *opiŭ*. *Sertuerner* între 1804 și 1817 izolă perfect substanța luĭ *Séguin* pe care o numi *morfină* și pe care o caracterizâ ca o bază alcalină, apropiind'o de amoniac. De la acéstă dată începură a se găsi alcaloidĭ în multe plante întrebuințate în medicină. Ast-fel la 1820, *Pelletier* și *Caventou* izolară *chinina* din cója de *Cinconia*. Lucrările luĭ *Würtz* și *Hofmann* de la 1849 asupra amoniacilor compușĭ, faptul că chinoleina fusese descoperită de *Gerhard* la 1845 prin distilarea chineineĭ, strichineĭ, etc., cu KOH, precum și prezența bazelor piridice descoperite de *Anderson* la 1851 în oleurile animale, făcură ca studiul alcaloidilor să fie reluat. La acestea se adaogară în urma descoperirilor luĭ *Selmi* (1872) din Italia *ptomainele* și *leucomainele* în urma lucrărilor luĭ *Gautier* (1866).

Starea naturală. In numeróse plante se găsesc unul saŭ maĭ mulțĭ alcaloidĭ, adesea combinați cu taninul saŭ cu corpurĭ analoage acestuia. In lichidele otrăvitóre, secretate de diferite animale: șerpĭ, scorpiĭ, etc., precum și în lichidele putredireĭ cadavrelor, există numeróse leucomaine și ptomaine în stare liberă saŭ combinate cu diferiți acizĭ.

Extragerea alcaloizilor. In genere, prepararea alcaloizilor naturalĭ se face în douĕ moduri:

1. Făcênd să lucreze asupra planteĭ pulverizate o bază puternică ca hidratul de calciŭ, care se combină cu acidul alcaloiduluĭ, pe când acesta este izolat prin diferiți disolvanți (benzen, metan triclorat, etc.), saŭ prin distilație dacă e volatil.

Se póte face și în mic acéstă extracție, punênd pulberea care a fost tratată cu $Ca(OH)_2$ (și uscată în urmă) în vasul B (fig. 211), din care eterul saŭ alcoolul extrag alcaloidul distilând din vasul A prin tubul *t* și condensându-se în balonul C, de unde curge peste substanța din B.

2. Se maĭ póte trata planta pulverizată cu acid sulfuric diluat, care formézĕ cu alcaloidul un sulfat solubil în apă.

Acéstă soluțiune izolată prin filtrare de restul pulbereĭ, se tratézĕ cu KOH saŭ $Ca(OH)_2$ pentru a se izola alcaloidul.

Alcaloizii se împart în douĕ părțĭ după cum eĭ sunt făcuțĭ numaĭ din carbon, hidrogen și azot saŭ din carbon, hidrogen, azot și oxigen. Ceĭ d'întâĭ se numesc și *alcaloizi volatili*, iar ceĭ-l'alțĭ *alcaloizi ficși*.

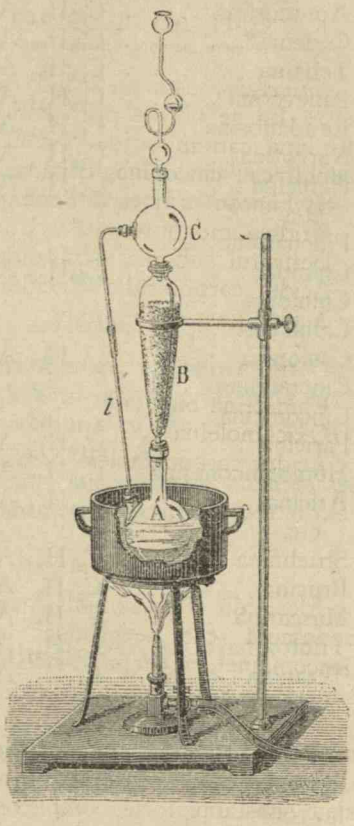


Fig. 211. Extragerea alcaloizilor.

Principaliĭ alcaloizĭ volatilĭ sunt următorii:

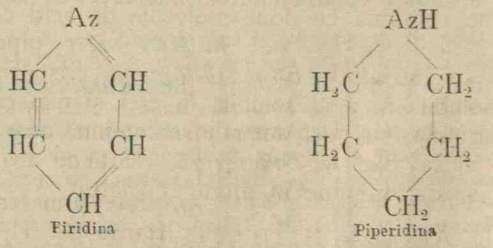
Piperidina	$C_5 H_{11} Az$	în *piper niger* (piper).
Conicina	$C_8 H_{17} Az$	din *cicuta virosa* (cucută).
Metilconicina . . .	$C_9 H_{19} Az$	
Nicotina	$C_{10} H_{14} Az_2$	din *nicotiana tabacum* (tutun).
Cadaverina	$C_5 H_{14} Az_2$	produse prin fermentația bacteriană.
Putrescina	$C_4 H_{12} Az_2$	
Hidrocolidina . . .	$C_8 H_{13} Az$	
Parvolina	$C_9 H_{13} Az$	
Corindina	$C_{10} H_{15} Az$	

Printre alcaloidii ficși mai însemnați sunt:

Atropina	$C_{17}H_{23}AzO_3$	din *atropa beladona* (mătrăgună)
Aconitina	$C_{33}H_{43}AzO_{12}$	din *aconitum napelus* (spânz).
Piperina	$C_{17}H_{19}AzO_3$	din *piper niger* (piper).
Morfina	$C_{17}H_{19}AzO_3$	din *papaver somniferum* (mac).
Pseudomorfina . .	$C_{17}H_{19}AzO_4$	
Apomorfina . . .	$C_{17}H_{17}AzO_2$	
Codeina	$C_{18}H_{21}AzO_3$	
Tebaina	$C_{19}H_{21}AzO_3$	
Papeverina	$C_{20}H_{21}AzO_4$	
Laudanosina . . .	$C_{21}H_{27}AzO_4$	
Narcotina	$C_{22}H_3AzO_7$	
Narceina	$C_{23}H_{29}AzO_9$	
etc.		
Pillocarpina. . . .		din *pillocarpus pennatifolius.*
Chinina	$C_{20}H_{24}Az_2O_2$	din *Cinchonee.*
Chinidina	»	
Chinicina.	»	
Cinconina	$C_{19}H_{22}Az_2O$	
Cinconidina. . . .	»	
Cinconicina. . . .	»	
Paricina	$C_{16}H_{18}Az_2O$	
Homocinconidina .	$C_{19}H_{22}Az_2O$	
Aricina	$C_{23}H_{26}Az_2O_4$	
etc.		
Strichnina	$C_{21}H_{22}Az_2O_2$	din *strychnos nux vomica.*
Brucina	$C_{23}H_{26}Az_2O_4$	
Muscarina	$C_5H_{15}AzO_3$	*ptomaine.*
Tifotoxina	$C_7H_{17}AzO_2$	
Tetanina	$C_{13}H_{32}Az_2O_4$	
etc.		

Piperidina se obține tratând *piperina* cu KOH *(Cahours)* (vedĭ piperina). Ea e lichidă, cu proprietăți bazice pronunțate și fierbe la 106°.

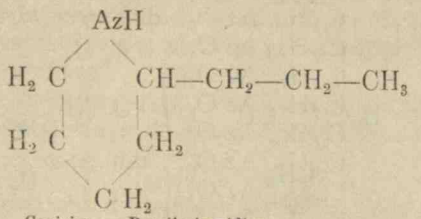
Ladenburg la 1884 a dovedit că piperidina este hexahidropiridina:



Firidina — Piperidina

Conicina *(conina* saŭ *cicutina)* se extrage din *conum maculatum.*

Ea se mai găsesce în cucută alăturea cu metil-conicina. Este fórte otrăvitóre, fierbe la 167°, este dextrogiră și are densitatea 0,886. Formula eĭ este $C_8 H_{17} Az$ și s'a dovedit că este propilpiperidina:



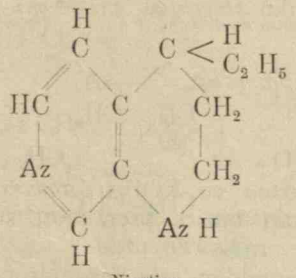
Conicina = Propil-piperidina.

Sinteza eĭ a fost făcută de *Ladenburg* hidrogenând alilpiperidina. Conicina este ultimul termen de hidrogenare al propilpiridineĭ homologul piridineĭ:

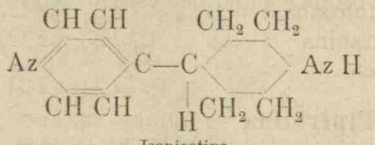
$C_8 H_{11} Az$ — $C_5 H_4 (C_3 H_7) Az$ Propilpiridina = conyrina. | $C_8 H_{13} Az$ Tropidina. | $C_8 H_{15} Az$ Paraconicina. | $C_8 H_{17} Az$ Conicina.

Nicotina se găsesce în foile de tutun. Ea are un miros fórte neplăcut, densitatea 1,01 (la 15°), e solubilă în etanol și fierbe la 241°. Este levogiră și fórte alcalină. Prin oxidațiune cu $Az O_3 H$ dă *acidul carbopiridic* saŭ nicotianic: $C_5 H_4 (CO.OH) Az$.

Prin acțiunea sodiuluĭ asupra soluțiuneĭ alcoolice de nicotină se formézĕ *dipiperidilul*. Formula de constituție a nicotineĭ este următórea *(Cahours* și *Etard)*:



Nicotina.



Isonicotina

Nicotina se combină cu două molecule de acid clorhidric dând o sare neutră.

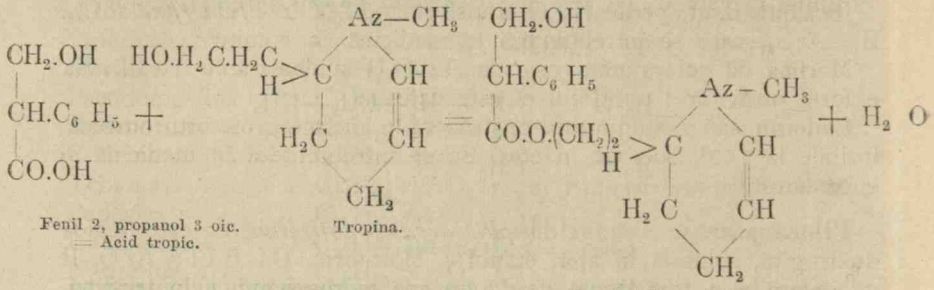
Atropina se găsesce în *atropa belladona*, cristalisézĕ în ace mătăsóse puțin solubile în apă, solubilă în eter și mai cu sémă în etanol.

Ea este alcalină, cu gust amar și se combină ușor cu acidiĭ. La 90° se topesce, iar la 140° se volatilizézĕ. Fiartă cu acidul clorhidric se hidratézĕ și se discompune în modul următor:

$$C_{17} H_{23} Az O_3 + H_2 O = C_8 H_{10} O_3 + C_8 H_{15} Az O$$

Fenil 2, propanol 3, oic. = Acidul tropic. — Tropina.

Sinteza atropineĭ a fost făcută la 1879 (*Landenburg* și *Rügheiner*) combinându-se acidul tropic cu tropina.

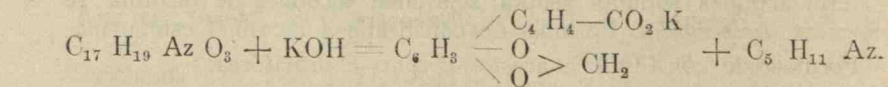


Fenil 2, propanol 3 oic. = Acid tropic. Tropina. Tropatul de tropină = Atropina.

Atropina este fórte otrăvitóre, are proprietatea de a dilata pupila și produce uscăciunea în gât.

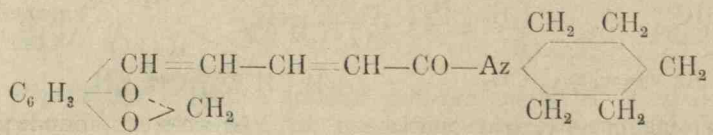
Piperina a fost estrasă din piper de *Oersted* (1819). Ea este o substanță fără gust, cristalisézā în prisme clinorombice, fuzibile la 128°. Este o bază slabă, se disolvă în etanol, eter și apă fierbinte. Soluțiunea alcoolică are gust înțepător și pipărat.

Piperina se discompune prin KOH (în etanol) în modul următor (*von Babo* și *Keller*, *1856*).



Piperina. Piperonatul de potasiŭ. Piperidina.

Formula piperineĭ este următórea:

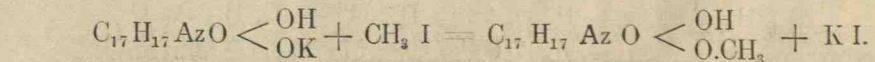


Piperonatul de piperidină = Piperina.

Morfina este în cantitate de 10—15% în opiul de Smirna, care e sucul uscat al maculuĭ (*papaver somniferum*). Ea cristalisézā în prisme micĭ, are gust amar și produce somnul când e luată în cantitate mică.

Tratată cu pulbere de zinc la cald, dă fenantrenul. Din reacțiunile sale rezultă că în molecula eĭ avem 2(OH), al căror hidrogen póte fi înlocuit prin potasiŭ saŭ eterificat.

Ast-fel *Grimaux* la 1882, tratând o soluțiune de morfină în KOH și cu $CH_3 I$, a obținut codeina:



Morfina monopotasică. Morfina monometilică = Codeina.

Se cunósce de asemenea metilcodeina saŭ dimetilmorfina: C_{17} H_{17} Az O. $(OCH_3)_2$.

Incălditä fiind, perde H_2 O transformându-se în *apomorfinä*: C_{17} H_{17} AzO_2, care se întrebuinţéză în medicinä ca vomitiv:

Morfina dä colorafiune roşie cu Az O_3H şi albasträ cu Au Cl_3. Ea e forte oträvitóre; antidotul ei este cafeaua.

Codeina saŭ metilmorfina cristalizéză în prisme gróse ortorombice, fuzibile la 150°, solubile în eter. Ea se întrebuinţéză în medicinä şi e oträvitóre.

Pilocarpina se extrage din *pillocarpus penatifolius*. Ea este lichidä dextrogirä, solubilä în apä, etanol şi cloroform. Cu H Cl şi Az O_3 H dä säruri bine cristalizate. Fiartä cu apä se discompune în trimetilamină şi acid piridinlactic (corespunzätor acidului lactic de fermentaţie):

$$C_{11}H_{16}Az_2O_2 + H_2O = Az(CH_3)_3 + C_5H_4.Az - C(OH)\begin{matrix}CH_3\\CO.OH\end{matrix}$$

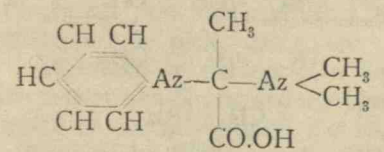
Pilocarpina. Trimetilamina. Acid piridinlactic.

Acidii hidratéză pilocarpina, transformând-o în *pilocarpidinä* şi metanol:

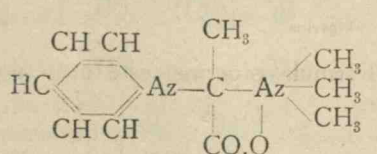
$$C_{11}H_{16}Az_2O_2 + H_2O = C_{10}H_{14}Az_2O_2 + CH_3.OH$$

Pilocarpina. Pilocarpidina Metanol

Formula de constituţie a acestor corpuri e urmätórea:



Pilocarpidina.



Pilocarpina.

Pilocarpina produce transpiraţie abundentä şi sialoree (abundenţa saliveĭ). Ea e fórte oträvitóre.

Chinina se gäsesce dimpreunä cu alţi alcaloizi în speciile *Cinchona calisaya*, *Cinchona succirubra* şi *C Huanuco*, care cresc pe înälţimi de 1600m.—2500m. Cója acestor arbori conţine aprópe 1 % chininä. Chinina este o substanţä amorfä, färä colóre şi miros, cu gust fórte amar, se topesce la 177°. Disolvatä în acizi este levogirä. Soluţiunea ei în apä este fórte alcalinä şi absórbe CO_2 transformându-se în carbonat de chininä solubil. Cu acizii dä säruri solubile, între cari mai însemnate sunt *sulfaţii de chininä*:

Sulfatul bazic de chininä saŭ *sulfatut ordinar*, $C_{20}H_{24}(Az_2O_2)_2$, $SO_4H_2 + 7H_2O$, cristalizéză în ace prismatice fine mätäsóse, este

eflorescent, pierdênd la aer 14,13% apă din greutatea sa. El este greŭ solubil în apă (1 parte sulfat în 581 părți apă la 15°).

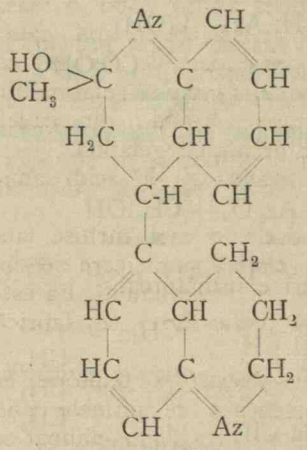
In apa acidulată cu $SO_4 H_4$ se disolvă ușor dând *sulfatul neutru*. Soluțiunea acestuia este fórte amară.

Sulfatul bazic este forma sub care se întrebuințéză chinina de obiceiŭ în medicină.

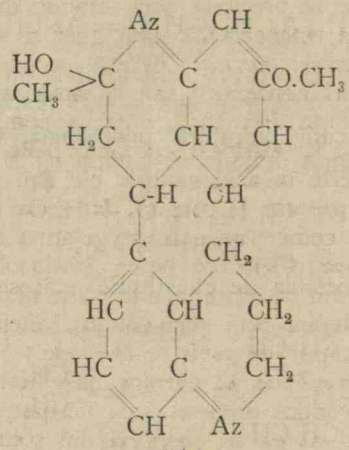
Sulfatul neutru de chinină (numit impropriŭ sulfat acid): $C_{20} H_{24}.(Az_2 O_2), SO_4 H_2 + 8H_2O$ se disolvă fórte ușor în apă și se obține disolvând sulfatul bazic în acid sulfuric. Distilând chinina cu KOH, obținem chinoleină, metilchinoleină (lepidină) și metanoat de potasiŭ.

Chinina este o metilcinconină, întocmaĭ după cum codeina este metilmorfină.

Formulele de constituție ale chinineĭ și cinconineĭ, par a fi următórele:



Cinconina.



Chinina.

Strichnina $C_{21} H_{22} Az_2 O_2$ se extrage din *strychnos nux vomica*. Ea este o substanță solidă, cristalizéză în octaedriĭ cu baza dreptunghiulară, este incoloră, fără miros, cu gust fórte amar. Se topesce la 284° și fierbe în vid la 270°, este lovogiră, puțin solubilă în apă, etanol și eter și fórte otrăvitóre. Distilată cu KOH (în etanol) dă chinoleina și homologiĭ acesteia. Ea póte da producte de substiuțiune; ast-fel se cunósce mononitro și dinitro-strichnina.

Brucina este strichnina, în care 2H sunt înlocuiți prin 2 grupuri $(O.CH_3)$:

$$C_{23} H_{26} Az_2 O_4 = C_{16} H_{17} \left(C_5 H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\right) Az_2 O_2$$ (*A. Shenstone Hansen*).

Substanțe gelatinóse și albuminóse.

In sucurile economieĭ animalelor și plantelor, precum și în țesuturile insolubile ale lor se găsesc substanțe azotate fórte complexe, conținînd sulf și fosfor, care nu se apropie de nicĭ una din funcțiunile studiate până acum. Aceste corpurĭ aŭ fost studiate în timpul din urmă de *Schützenberger*. Prin distilația lor se obțin corpurĭ fórte variate între carĭ: amide, amine și compușĭ din seria piridineĭ precum și sulfură și cianură de amoniŭ. Ele s'aŭ împărțit în două grupe:

1. *Substanțe gelatinóse saŭ cleióse*, între carĭ avem următórele corpurĭ:

Gelatina, care există în grâne și în special în grâŭ (în gluten) și *Gelatina* care se găsesce în óse.

Ele se precipită prin etanol din soluțiunea apósă dând o masă solidă transparentă, fără gust și fără miros .Disolvate în apă caldă ele produc *piftia*. Acéstă proprietate o pierd daca le fierbem cu etanoic concentrat saŭ cu acid azotic. Taninul precipită gelatina din soluțiune, formând cu ea o combinație imputrescibilă : din cauza acésta se tăbăcesc cu tanin peile, carĭ conțin puțină gelatină.

Fierte în acid sulfuric ele daŭ glicocol, leucină și alțĭ acidĭ amidicĭ precum și corpurĭ din seria piridică.

In comerț se extrage gelatina fierbând ósele în vase închise (autoclave). Cleiul de pesce (ichtiocolul) este gelatină pură, care se obține din membrana internă a bășiceĭ înotătóre a morunuluĭ. Ea este decolorată prin acid sulfuric. Cleiul ordinar (colle forte) se fabrică cu resturĭ de piele, córne, etc.

Chondrina se extrage prin fierbere din sgârciurĭ și tendóne. Și ea produce piftie cu apă fierbinte, se deosebesce de primele prin faptul că ea se precipită din soluțiunea apósă prin alaun, etanoat de plumb și alte sărurĭ metalice. Clorura mercurică nu o precipită, ca pe cele d'întâiŭ și fiartă cu acid sulfuric dă numaĭ leucină și nu dă glicocol.

2. *Substanțe albuminóse*, carĭ se împart în treĭ grupe:

Albumine, *fibrine* și *caseine*. *Schützenberger* le dă următórea formulă generală: $C_{211}\ H_{350}\ Az_{56}\ O_{71}$.

Discompuse cu $SO_4\ H_2$ saŭ $Ba\ (OH)_2$ la cald, ele daŭ glicocol, leucină, acid aspartic, etc., iar prin fermentația putredă daŭ fenol și ptomaine.

a) Intre *albumine* sunt următórele substanțe:

Albumina din albușul oului, care se coagulézĕ la 72°, se precipită prin etanoatul de plumb și este dextrogiră. Ea se disolvă în alcalii și se precipită prin acidĭ, etanol și eter. *Gauthier* (1869) și *Béchamp* aŭ dovedit că în albușul ouluĭ sunt maĭ multe felurĭ de albumină, carĭ se deosebesc unele de altele prin puterea rotatóre.

Albumina din serul sângeluĭ numită *serină* diferă puțin de cea d'întâiŭ

prin puterea rotatóre și prin proprietatea că: injectată fiind în vinele unuĭ animal, se asimiléză, pe când cea-l'altă este dată afară prin rinichĭ.

Albumina din plante are mare asemănare cu albumina din oŭ și se găsesce în sucurile plantelor. *Vitelina*, care se găsesce disolvată în gălbenușul ouluĭ, este un amestec de albumină și caseină.

b) *Fibrinele*, din punctul de vedere chimic, se comportă ca albumina insolubilă, de care se deosibesce prin structura sa fibrósă și prin proprietatea ce are a discompune apa oxigenată.

Fibrina din sânge se coaguléză, când ese sângele în contact cu aerul, dând o masă fibrósă, elastică. Uscată fiind, devine dură și fragilă, este insolubilă în apă, și în acid clorhidric diluat.

Fibrina din muschĭ numită *miosină* se află în stare disolvată în masa musculară, de unde póte fi precipitată prin o soluțiune diluată de clorură de sodiŭ.

Fibrina vegetală există in glutenul din grăunțele cerealelor alăturea cu glutina (Ritthausen).

c) *Caseinele* coprind următórele două substanțe :

Caseina din lapte, pare a fi albumina disolvată în alcalii. Acidii și *chiagul* precipită o substanță care conține puțin acid lactic și fermentul lactic, căldura însă nu o coaguléză de cât la 130°—140°.

Caseina din plante, numită *legumină*, se găsesce în grăunțele leguminóselor, este identică cu cea-l'altă și se precipită prin acidĭ.

NOTIȚE BIOGRAFICE

ALE

UNORA DIN CEI MAI MARI CHIMIȘTI.

Baeyer, Adolf v. s'a născut în 30 Noembre 1835 la Berlin. Tatăl sĕŭ a fost un erudit general prusian. El a debutat maĭ întâiŭ ca profesor la Academia comercială din Berlin și a trecut în urmă ca profesor la Universitatea din Strassburg. Acum ocupă catedra de chimie de la Münich, pe care a avut'o marele *Liebig*. Este unul dintre ceĭ maĭ marĭ chimiștĭ aĭ Germanieĭ. El a descoperit fluoresceinele și

scatolul, a introdus pulberea de zinc ca reductor și a făcut numeróse sinteze însemnate, între carĭ: a oxiindoluluĭ, a isatineĭ și a albastruluĭ de indigo. La ultimul congres de chimie de la Geneva, din 1892, Baeyer a luat partea cea maĭ activă.

Ballard, Antoine Gèrome, s'a născut la 30 Septembre 1802 la Montpellier și a murit la Paris în Aprilie 1876. El a succedat pe *Thénard* ca profesor de chimie la Sorbona și la 1850 a ocupat locul luĭ *Pellouze* la Collège de France.

El a descoperit bromul la 1826 și a studiat în special derivațiĭ bromațĭ și extracțiunea sărurilor din apa de mare.

Berthelot, Marcelin Pierre Eug. s'a născut la 29 Octombre 1827 la Paris. El ocupă locul de profesor la Collège de France, este membru și secretar perpetuŭ al Academieĭ de Sciințe și a fost ministru al instrucțiunĭĭ publice în Franța. La 1848, făcênd sinteza etineĭ, a deschis o cale nouĕ chimieĭ organice, care este în mare parte creațiunea sa. El este nu numaĭ cel maĭ mare chimist al Franțeĭ, dar unul dintre ceĭ maĭ marĭ chimiștĭ aĭ timpuluĭ nostru. De maĭ bine de 20 anĭ se află în fruntea ómenilor de sciință carĭ aŭ creat termochimia. Principalele publicațiunĭ ale luĭ, sunt următórele:

Chimie organique fondée sur la synthèse 1860. *La synthèse chimique* 1875. *Mécanique chimique fondée sur la thermochimie* 1879. *Les origines de l'Alchimie* 1885. *Chimie des anciens* 1889. *La révolution chimique-Lavoisier* 1890.

Berthelot a spus acel admirabil adevĕr: *Chimia 'șĭ creiează obiectul studiilor sale.*

Berthollet, Claude Louis, (Comte de), s'a născut la 9 Decembre 1748, la *Annecy*, în Savoia și a murit la 6 Noembre 1822, la *Arceuil*, Paris. El a studiat mai întâiŭ medicina și la anul 1794 ear profesor de chimie la școla normală și la școla politechnică din Paris. A fost membru al Academieĭ și unul dintre ceĭ mai mariĭ chimiștĭ aĭ secoluluĭ. Incă de la 1785, a împărtășit vederile mareluĭ *Lavoisier* asupra noueĭ direcțiunĭ dată chimieĭ. El a făcut cercetărĭ asupra amoniaculuĭ, acidului cianhidric, hidrogenuluĭ sulfurat, cloruluĭ și fulminatuluĭ de argint. A descoperit cloratul de potasiŭ și a formulat legile, după care se fac reacțiunile între corpurĭ.

Eléments de l'art de la teinture 1791, *Recherches sur la loi d'affinité* 1807, *Essai de statique chimique* 1803.

Berzelius, Iöns Iacob, s'a născut la 29 August 1779, la Westerlösa Ostgothland, și a murit la 7 August 1848, la Stockholm. A studiat medicina și chimia la Upsala și mai în urmă la Erlangen, în Germania, a fost puțin timp medic militar în Stockholm. La 1807 fu numit profesor de chimie și farmacie.

El a creat teoria electrochimică, a determinat fórte multe greutățĭ atomice și a simplificat metodele de analiză. A fost un eminent profesor și a produs elevĭ ca: *Rose, Mitscherlich, Wöhler, Gmelin, Magnus, Arfvedson, Kolbe*, etc.

Bunsen, Robert Wilhelm, este născut la 31 Martie 1811, la Göttingen. A fost numit la 1836, profesor de chimie la Cassel, la 1838 în Marburg, la 1851 în Breslau, la 1852 în Heidelberg, unde trăesce retras de la catedră din 1889. El a lucrat puțin în chimia organică, studiind cacodilul și derivațiĭ sĕĭ, dar a fost unul dintre ceĭ mai marĭ cercetătorĭ în chimia analitică, unde a introdus numeróse metode pentru analiza corpurilor solide și a gazelor. A introdus împreună cu *G. Kirchhoff* analiza spectrală și a descoperit *rubidiul* și cesiul. Lucrările luĭ principale sunt:

Volumetrische Analyse 1854, *Gasometrische Methoden* 1857, *Chemische Analyse durch Spectralbetrachtung, mit Kirchhoff* 1861, *Anleitung zur Untersuchung der Aschen und Mineralwasser* 1875, *Flammenreactionen* 1880.

Chevreuil, Michel Eugène, s'a născut la 29 August 1786, la *Angers* și a murit la 9 Aprilie 1889, la Paris, în vîrstă de 103 anĭ. La 1810 a fost profesor de chimie la institutul luĭ *Fourcroy*. De la 1826 până la mórte a fost directorul manufactureĭ de gobelinurĭ din Paris, iar de la 1830—1879 a fost profesor de chimie la „Museum“ (grădina plantelor). La 1813 începu studiul sĕŭ asupra constituțiuneĭ materiilor grase, în urmă se ocupă cu numeróse cestiunĭ de chimie pură și aplicată și consacră mai bine de 20 anĭ pentru studiul fizic și chimic al armonieĭ colorilor. El a fost capul societăților de agricultură, dând

o impulsiune puternică acesteĭ ramurĭ, și membru al Academieĭ de sciințe.

Recherches chimiques sur les corps gras 1823. *Des couleurs et de leurs applications aux arts industriels* 1864.

Dalton, John, s'a născut la 5 Septembre 1766, la Eaglesfield, Cumberland și a murit la 27 Iulie 1844, la Manchester. A fost profesor de

fizică și matematică la New-College din Manchester și a ținut multe conferințe sciințifice în Anglia și Scoția. El s'a făcut renumit prin introducerea teorieĭ atomice și prin aflarea legeĭ proporțiunilor multiple, după care se combină corpurile.

New system of chemical philosophy 1808.

Davy Humphry, s'a născut în 17 Decembre 1778, la Penzance, Cornwall, și a murit la 29 Maiŭ 1829, la Geneva. A învețat chirurgia și farmacia. La 1802, a fost profesor de chimie la Royal Institution din Londra. A călĕtorit mult prin Franța și Italia și a făcut lucrărĭ de cea maĭ mare însemnătate în sciință. Electrochimia este creațiunea sa; în acest mod a izolat potasiul, sodiul, calciul, magnesiul, bariul, etc. El a preparat clorura de carbonil, hidrogenul fosforat solid, amalgamul de amoniŭ și a dovedit că sunt și acidĭ fără oxigen (acidiĭ haloidĭ). S'a ocupat și cu chimia agricolă și a inventat lampa de siguranță.

Elements of chemical Philosophy, 1810—1812.

Dumas Jean Baptiste născut la 14 Iulie 1800, la Alais, a murit la 11 Aprilie 1884, la Cannes. A fost farmacist la Geneva, unde a publicat lucrărĭ asupra sângeluĭ și în urma sfatuluĭ luĭ Humboldt, s'a dus la Paris, la 1823. El este unul din întemeietorĭĭ școleĭ centrale, a fost profesor la Sorbona și la facultatea de medicină. De la 1849—1852, a fost ministru al Agriculturei și Comerciuluĭ. El a luat parte activă la desvoltarea chimieĭ organice, făcênd numeróse sinteze, și introduse la 1834 teoria substituțiuneĭ. El a făcut analiza apeĭ, a

aeruluĭ, a bioxiduluĭ de carbon. a determinat greutatea atomică a iodului, fosforuluĭ, sulfuluĭ, mercuriuluĭ, etc., și este întemeietorul teorieĭ homologilor.

Traité de chimie appliquée aux arts, 1828. *Leçons sur la philosophie chimique*, 1837.

Friedel Charles, profesor de chimie organică la Sorbona, unde a înlocuit în 1885 pe amicul sĕŭ *Würtz*. Inaintea acesteĭ date era profesor de mineralogie la aceeași universitate. Este membru al Academieĭ de sciințe și s'a distins în mod cu totul superior pe terenurĭ sciințifice fórte variate, ilustrând universitatea Parisuluĭ, atât în domeniul mineralogieĭ cât și al chimieĭ organice. A reprodus pe cale artificială fórte multe minerale și a făcut numeróse sinteze, între carĭ cu deosebire a glicerineĭ. Prin introducerea clorureĭ de aluminiŭ a pus la dispoziția chimiștilor una dintre metodele cele maĭ generale și simple în același timp, prin care s'a îmbogățit fórte mult numĕrul corpurilor, cu deosebire dintre cele cu catena ciclică.

Laboratorul de chimie organică, pe care 'l conduce acum la Sor-

bona este punctul de plecare al celor mai însemnate lucrări de chimie

organică și locul unde generațiunile nouĭ aŭ căpĕtat mai mult în Franța direcțiunea nouĕ în chimie.

Cours de chimie organique, série grasse 1887.
Cours de chimie organique, série aromatique 1887.
Cours de minéralogie. Minéralogie générale. Paris 1893.

Gay-Lussac, Louis Joseph, s'a născut la 6 Decembre 1778, la St. Léonard în Limousin, și a murit la 9 Maiŭ 1850 la Paris. La 1798 intră în scóla politecnică, fu cel mai apropiat și distins elev al luĭ Bertholet, și la 1808 a fost numit profesor de fizică la Sorbona. El descoperi borul la 1808, studiă iodul și descoperi etandinitrilul la 1815. Luĭ se datoresce titrometria și construirea eudiometrelor. La 24 August 1804 făcu dimpreună cu *Biot* o ascensiune cu balonul, la 16 Septembre (acelaș an), făcu singur aceeași ascensiune pentru observațiunĭ sciințifice. La 1808 el formulă legea după care se combină gazele. Intre alțĭ elevĭ distinșĭ a avut pe *Liebig*.

Hofmann, August Wilhelm von, s'a născut la 8 Aprilie 1818, la Giesen și a murit la 5 Maiŭ 1892 la Berlin. El s'a ocupat mai întâiŭ cu filosofia și dreptul, mai în urmă studiă chimia la *Liebig*. La 1845 a fost numit profesor la Bonn și la 1848 profesor la *Royal College of chemistry* și la monetăria din Londra, de unde trecu la Berlin la 1865. El a luat parte însemnată la desvoltarea chimieĭ organice și a studiat multă vreme, în acelaș timp cu Würtz, amoniacii compușĭ unde aŭ făcut multe descoperirĭ asupra materiilor colorante (aniline).

A fost unul din ceĭ maĭ distinșĭ chimiștĭ din Germania, și s'a aflat mult timp în capul uneĭ pleiade de chimiștĭ formațĭ în laboratorul

sĕŭ. S'a distins de asemenea ca scriitor cu deosebire în biografiile chimistilor: Würtz, Wöhler, Dumas, Griess, etc.

Kekule, August Friederich s'a născut la 7 Septembre 1829 în Darm-

stadt. Intre 1858—1865 a fost profesor la universitatea din Gant, iar în urmă la Bonn, unde s'a ilustrat prin lucrările sale. La 1859, luând ca bază tetravalența carbonului, introduse în chimie teoria constituțiunei benzenului, prin care studiul chimiei organice a devenit ușor și fórte interesant. Prin lucrările sale și cu deosebire prin vederile sale teoretice, a contribuit în mod prodigios la desvoltarea chimiei organice.

Lehrbuch der organischen Chemie 1859. *Chemie der Benzol-derivate*, 1867.

Lavoisier, Antoine Laurent s'a născut la 26 August 1743, la Paris și a fost decapitat la 8 Maiŭ 1794 în acelaș oraș.

Lavoisier este unul dintre cei mai mari ómeni ce a avut Francia, și din cei mai ilustri cu care se fălesce omenirea. Chimia începe cu Lavoisier ca sciință, el a scos'o din calea veche și obscură pentru a arăta importantul séŭ rol în sciințe, și viitorul măreț la care trebue să tindă. Numeróse descoperiri fură făcute de el într'un timp relativ scurt. Iată de ce ilustrul chimist Würtz dicea la începutul dicționaruluĭ de Chimie că *La chimie est une science française.* Lavoisier a introdus cumpĕna în Chimie, el a formulat legea conservăriĭ materieĭ: «*Nimic nu se pierde, nimic nu se crează în natură.*» Lucrările sale asupra oxigenuluĭ, aeruluĭ, apeĭ, combustiuneĭ și respirațiuneĭ, fac epocă în sciință prin claritatea și profunditatea cugetăreĭ și prin exactitatea metodelor. Nomenclatura modernă începe tot de la el.

Lavoisier iubia sciința și o cultiva cu pasiune. El era avut și ocupa cele mai înalte situațiuni financiare. Era unul dintre *fermiers generaux* adică din aceĭ ce luaŭ cu arendă vămile și contribuțiunile

indirecte ca: tutunul, spirtuoasele, etc. Cu tótă cinstea sa dovedită, el plăti cu viața faptul de a fi fost alături cu ceĭ-l'alțĭ *fermiers*, carĭ abuzaseră de situația lor. Ura contra acestor ómenĭ fu atât de mare, în cât *Lavoisier*, care incontestabil e unul din ceĭ maĭ marĭ ómenĭ genialĭ ce a avut Francia, încă nu'șĭ are statua sa, cu tóte că e absolut dovedit că era un suflet nobil, un caracter integru, și maĭ presus de tóte, un pasionat admirator și cercetător în sciințe.

S'aŭ găsit maĭ tóte scriptele și instrumentele, care prin îngrijirea d-luĭ *Grimaux*, chimist de elită, aŭ fost expuse la Paris în 1889. Cea maĭ bună biografie a luĭ Lavoisier, în care se póte vedé viața acestuĭ măreț și nefericit om, este:

Lavoisier 1743—1794, *d'après sa correspondance, ses manuscrits, ses papiers de famille et d'autres documents inédits, par Edouard Grimaux, Professeur à l'école Polytechnique et à l'Institut Agronomique, Agrege de la faculté de Médecine.* Paris 1888.

Lucrările luĭ Lavoisier încep a fi presentate Academieĭ de sciințe, care a avut în urmă onórea de a'l avea membru, la 1763, și se termină cu diua morțeĭ sale. Ele s'aŭ publicat de Ministerul instrucțiuniĭ publice *Oeuvres de Lavoisier*. Paris, MDCCCLXIV, 4 volume.

D-na *Lavoisier* lucra cu soțul sĕŭ în laborator și ținea registrul cercetărilor noue. Ea a publicat după mórte, mare parte din lucrările soțuluĭ sĕŭ, din care multe scrise până în momentul execuțiuniĭ și ne terminate încă.

Liebig Iustus. S'a născut la 15 Maiŭ 1803 la Darmstadt, și a murit la 18 Aprilie 1873, la München. El studiă maĭ întâiŭ farmacia

și în urmă chimia la Bonn, Erlangen și München. De la 1822 până

la 1824, fu trimis să studieze la Paris, unde se aflaŭ pentru acelaşĭ scop Mitscherlich, Gustav şi Heinrich Rosé, Runge, etc. Parisul în acea epocă avea un mănunchiŭ de ómenĭ de sciinţă superiorĭ ca Gay-Lussac, Thénard, Dulong, Chevreul, Vauquelin şi Al. de Humboldt, care a locuit şi lucrat multă vreme în capitala Francieĭ.

La 1824 a fost numit profesor la Universitatea din Giessen, unde prin importanţa lucrărilor sale de chimie organică, cu deosebire, fundă o adevĕrată şcólă de chimie, la care se formară: Fehling, Frankland, Fresenius, Gerhardt, Hofmann, H. Kopp, Muspratt, Regnault, Stenhouse, Strecker, Williamson, Würtz, etc.

El a indicat separarea nichelului de cobalt şi a fost unul dintre începĕtoriĭ teorieĭ radicalilor, a lucrat asupra cianurilor, arătând importanţa lor în galvanoplastie şi asupra etanalului (aldehideĭ), arătând întrebuinţarea lui în argintuire. Liebig a luat parte activă la progresele chimieĭ fisiologice.

Die Chemie in ihren Anwendungen auf Agrikultur und Physiologie 1876. *Organische Chemie in ihren Anwendungen auf Physiologie und Pathologie* 1846. *Chemische Briefe* 1878. *Naturwissenschaftliche Briefe für moderne Landwirthshaft* 1859. *Suppe für Säuglinge. Iahresberichte über die Fortschritte der Chemie* 1847—1857. *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie* 1842—1856. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 1832.

Mendeljeeff, Demetrius, este unul din ceĭ maĭ marĭ chimiştĭ aĭ Rusieĭ. E profesor la şcóla politechnică din St. Petersburg. S'a ocupat de Fizică şi a făcut cercetărĭ asupra Capilarităţiĭ. După încercările

luĭ *Chancourtois* (1862), *Newlands* (1865) și *Lothar Meyer* (1869). *Mendelejeff* încă din 1869 propuse o clasificație a elementelor după ponderea lor atomică. Acéstă clasificație e de o mare utilitate.

Galium, descoperit la 1875 de *Lecoq de Boisbaudran*, și *Germanium* descoperit la 1886 de *Winkler*, eraŭ deja prevĕdute în *sistemul sĕŭ periodic al elementelor.*

Tratatul sĕŭ de Chimie, a fost de curênd tradus în limba germană (*Grundagen der Chemie*, 1892, Leipzig)

Pasteur, Louis, s'a născut la 27 Decembre 1822 la Dôle în Jura. El ocupă în Franța și în lumea sciințifică aceeași situațiune, pe care a avut'o Lavoisier în secolul trecut. La 1848 a fost profesor la liceul din Dijon, iar de la 1849—1854 la universitatea din Strassburg. Primele sale lucrărĭ sunt relative la cristalografie și la polarisațiunea rotatóre. Acestea 'l conduseră la studiul fermentațiuneĭ, producênd lucrărĭ, care aŭ contribuit mult la avuția Franțeĭ prin faptul că a arătat metodele sciințifice de a păstra vinul, a face berea, oțetul, etc. In aceeași direcție se ocupă cu bóla gândacilor de mătase și în urmă află altoirea contra turbăreĭ și cărbuneluĭ la vite. Astădĭ se află în capul institutuluĭ, ce pórtă numele sĕŭ, în care se fac cele maĭ însemnate lucrărĭ de bacteriologie.

Etude sur le vinaigre, 1868. *Etude sur le vin*, 1872. *Etude sur la bière* 1876.

Sainte Claire Deville, s'a născut la 11 Martie 1818, la St. Thomas în Antile și a murit la 1 Iulie 1881 la Paris. El a fost profesor la Sorbona și director al laboratoruluĭ de la școla normală, s'a ilustrat prin cercetărĭ asupra disociațiuneĭ și asupra aluminiuluĭ, siliciuluĭ, boruluĭ și platineĭ

Scheele, Karl Wilhelm, s'a născut la 19 Decembre 1742 la Stralsund, și a murit la 21 Maiŭ 1786 la Köping, în Suedia. A trăit tótă viața ca farmacist în condițiile cele maĭ modeste și a fost aprópe necunoscut de compatrioții sĕĭ. Cu tóte că a trăit puțin, lucrările sale sunt atât de variate și numeróse, în cât, după Lavoisier ocupă întâiul loc de onóre între chimiștiĭ secoluluĭ trecut El a descoperit: oxigenul, clorul, fluorura de siliciŭ, hidrogenul arseniat, acidiĭ manganuluĭ, molibdenuluĭ, wolframuluĭ și arseniculuĭ. In chimia organică făcu numeróse descoperirĭ ca: glicerina, acidul tartric, acidul lactic, acidul uric, acidul malic, acidul citric, acidul galic și acidul tanic.

Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer 1768.

Schützenberger, Paul, născut la 1827 la Colmar. A fost profesor la școla industrială din Mühlhausen și până la 1870 la universitatea din Strassburg. La 1876 a fost numit profesor la Collège de France în locul luĭ Balard. El a făcut numeróse lucrărĭ, între care cu deosebire: *Memoire sur les matières albuminoïdes* 1879.

Traité de chimie générale, 6 vol., 1879—1886.

Wöhler, Friederich, s'a născut la 31 Iulie 1800, la Eschersheim, lângă Frankfurt a. M. și a murit la 23 Septembre 1882 la Göttingen. A studiat mai întâiŭ medicina și în urmă chimia cu *Gmelin* și *Berzelius*. El a fost profesor la școla profesională din Berlin la 1825—1831, iar la 1836 a fost profesor la Cassel. A avut un rol aprópe tot atât de mare ca și Liebig, producênd numerosĭ chimiștĭ marĭ ca *Beilstein*, *Fittig*, *Knopp*, *Kolbe*, *Limpricht*, *Scheerer* și *Staedeler*, etc. El a cultivat chimia minerală și organică; a făcut sinteza ureeĭ (1828), a descoperit azotura de bor, a izolat aluminiul și a arătat asemĕnarea dintre siliciŭ, carbon și titan.

Grundriss der Chemie, 1833. *Die Mineralanalyse in Beispielen* 1861. *Lehrbuch der Chemie.*

Würtz, Charles Adolphe, s'a născut la 17 Noembre 1817 la Strasburg și a murit la 12 Maiŭ 1884 la Paris. A studiat farmacia și medicina și a fost elevul luĭ *Liebig*, *Balard* și *Dumas*.

El a urmat luĭ Dumas ca profesor la facultatea de medicină din Paris iar la 1877 i s'a creat o catedră de chimie organică la Sorbona.

A fost profesor ilustru și lucrător neobosit, a jucat un rol însemnat în desvoltarea chimieĭ. Luĭ se datoresce în mare parte introducerea teorieĭ atomice în Franța. La 1849 a descoperit carbimidele și amoniaciĭ compușĭ, la 1856 a preparat glicoliĭ, în urmă aldolul, etc.

Leçons de philosophie chimique 1864. *La théorie atomique* 1879. *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* 1868. *Traité elementaire de chimie médicale* 1864.

NOUA NOMENCLATURA IN CHIMIA ORGANICA.

RESOLUTIUNILE

luate de Comisiunea internațională pentru reforma nomenclaturei chimice reunită la Geneva de la 19 la 22 Aprilie 1892.

1. Alăturea cu procedeele obicinuite de nomenclatură, se va stabili pentru fie-care compus organic un nume *oficial* permițênd de a-l găsi sub o rubrică unică în table și dicționare.

Comisiunea exprimă dorința ca autorii să iea deprinderea de a menționa în memoriile lor, între parantese, numele oficial alăturea cu numele ales de ei.

2. Se decide a nu se ocupa, pentru moment, de cât de nomenclatura compușilor cu constituție cunoscută, și de a lăsa pentru mai târdiu chestiunea corpilor cu constituția necunoscută.

I. Hidrocarburi.

3. Desinența-*an* este adoptată pentru tóte hidrocarburele saturate.

4. Numirile actuale ale celor patru prime hidrocarburi normale saturate *(metan, etan, propan, butan)*, sunt conservate; se va întrebuința numele scóse din numirile grece pentru cele-ce aŭ mai mult de patru atomi de carbon.

5. Hidrocarburele cu catenă arborescentă sunt privite ca derivate din hidrocarburele normale, și se va raporta numele lor la catena normală cea mai lungă, ce se póte stabili în formula lor, adăogându-i designația catenelor laterale.

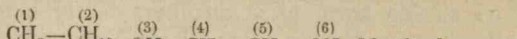
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH\text{--}CH_3 \quad \text{Metilpropan}$$

6. Când un radical hidrocarbonat e introdus în o catenă laterală, se va întrebuința *meto-*, *eto-*, etc, în loc de *metil-*, *etil-*, prefixe reservate pentru casurile unde substituția se face în catena principală

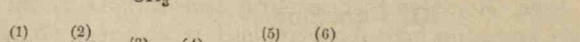
$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH > CH-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \text{Motoetiheptan}$$

7. Posițiunea catenelor laterale va fi designată prin cifre indicând de care atom de carbon al cateneĭ principale sunt ele legate. Numĕrarea se va face de la extremitatea cateneĭ principale cea mai apropiată de o catenă laterală; în

casul când ambele catene laterale, cele mai vecine de extremități, ar fi dispuse simetric, cea mai simplă va decide alegerea.

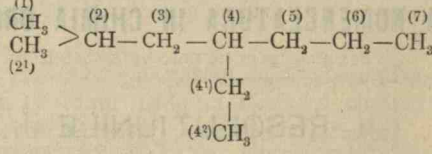


Metil-3-hexan.



Metil-3-etil-4-hexan.

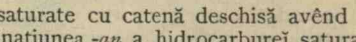
8 Atomii de carbon ai unei catene laterale vor fi designați prin aceeași cifră ca atomul de carbon de care catena e anexată. Ei vor purta un indice care va fixa locul lor în catena laterală, plecând de la locul de unire,



9. In casul când două catene laterale vor fi legate de același atom de carbon ordinea în care aceste catene vor fi enunciate va corespunde stării lor de complicație și indicii celei mai simple vor fi accentuate.

10. Același mod de numerotare este adoptat pentru catenele laterale legate de catene închise.

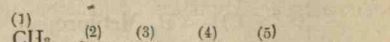
11. In hidrocarburele ne saturate cu catenă deschisă având o singură dublă legătură, se va înlocui terminațiunea *-an* a hidrocarburei saturate corespondente prin terminațiunea *-en*; dacă sunt două duble legături, se va termina în *-dien*, dacă vor fi trei în *-trien*, etc.

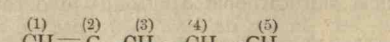


12. Numele hidrocarburelor cu legătură triplă se vor termina în *-ina*, *-diina*, *-triina*.

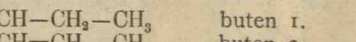
13. Dacă vom avea și legături duble și triple în același timp vom întrebuința terminațiunile, *-enina*, *-dienina*, etc.

14. Hidrocarburele nesaturate se vor numerota ca și hidrocarburele saturate corespunzătóre. In casuri de ambiguitate saŭ când catenele secundare lipsesc, se va pune numĕrul 1 la carbonul terminal, care e mai aprópe de legătura de ordinul cel mai înalt.





15. Dacă va fi necesar, se va indica locul legăturei duble saŭ triple prin numĕrul primului atom de carbon, de care e făcută.



16. Hidrocarburele saturate cu catenă închisă vor purta numele hidrocarbu-

relor saturate corespunḑétóre din seria grasă, precedate de prefixul *ciclo* (ciclohexan în loc de hexametilenă).

17. Numerotarea hidrocarburelor se conservă și la productele de substituție ale acestora.

II. Funcțiuni.

18. Se va da fie-căruĭ *alcool* și *fenol* numele hidrocarbureĭ din care derivă, urmat de sufixul *-ol* (metanol, pentenol).

19. Când avem a face cu alcoolĭ saŭ fenolĭ poliatomicĭ, vom intercala, între numele hidrocarbureĭ fundamentale și sufix, una din particulele di, trĭ, tetra, care ne arată atomicitatea (propantriol pentru glicerină, hexan-hexol pentru manită).

20. Numele *mercaptan* se va înlătura, și acéstă funcțiune se va exprima prin sufixul *-tiol* (etantiol).

21. Eterĭi-oxiḑĭ vor fi designați prin numele hidrocarburelor din care sunt făcuți, legate prin particula *-oxi-* (decisiune provisorie).

$C_5H_{11}—O—C_2H_5$ Pentan-oxi-etan.
$C_6H_5—O—CH_3$ Benzen-oxi-metan.

22. Sulfurile vor fi designate în acelaș mod prin silaba *-tio-*, disulfurile prin *-ditio-*, sulfonele prin *-sulfon-* (decisiune provisorie).

$C_6H_5—S—C_2H_5$ Benzen-tio-etan.
$C_6H_5—S—S—C_6H_5$ Benzen-ditio-benzen.
$C_6H_5—SO_2—C_6H_5$ Benzen-sulfon-benzen

23. Aldehidele vor fi caracterisate prin sufixul *-al*, adăogat la numele hidrocarbureĭ din care derivă; aldehidele sulfurate prin sufixul *-tial*.

$HCHO$ metanal
$CH_3—CSH$ etantial

24. Cetonele vor primi terminațiunea *-ona*.

$CH_3—CO—CH_3$ propanona
$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$ pentanona 2.

Dicetonele, tricetonele, tiocetonele, vor fi designate prin sufixele *-diona*, *-triona*, *-tiona*.

25. Nomenclatura actuală a chinonelor se păstréză în viitor.

26. Numele aciḑilor monobazicĭ din seria grasă se va forma din numele hidrocarbureĭ corespunḑétóre urmat de prefixul *-oic*.

Vom designa de asemenea aciḑĭ polibazicĭ prin terminațiunile *-dioic*, *-trioic*, *-tetroic*

$CH_3—CO_2H$ etanoic.
$CO_2H—CH_2—CH_2—CO_2H$ butandioic

27. La aciḑiĭ din seria grasă, carboxilul va fi considerat ca făcênd parte integrantă din scheletul de carbon.

28. Aciḑiĭ în care unul saŭ douĭ atomĭ de sulf înlocuesc atomiĭ de oxigen din carboxil se vor numi precum urméză: când legătura sulfuluĭ cu carbonul va fi simplă, 'l vom designa prin *-tiol-*, când legătura este dublă vom întrebuința particula *-tion-*.

$CH_3—CO—SH$ etan-tiolic.
$CH_3—CS—OH$ etan-tionic.
$CH_3—CS—SH$ etan-tion-tiolic.

29. La acizii monobazicĭ, al căror schelet corespunde la o catenă normală saŭ simetrică, carbonul din grupul carboxil are numĕrul 1. In cele-l'alte cazurĭ, se conservă numerotarea hidrocarbureĭ corespunzĕtóre

$$\overset{(4)}{CH_3}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(2)}{CH_2}-\overset{(1)}{CO_2H}$$

$$\overset{(1)}{CH_2}=\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(4)}{CO_2H}$$

$$\begin{matrix}\overset{(1)}{CH_3}\\ \overset{(2')}{CH_3}\end{matrix}\!\!>\!\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(4)}{CO_2H}$$

30. Se păstréză conventiile actuale pentru sărurĭ și pentru eteriĭ compușĭ.

31. Anhidridele acide păstréză modul de numire actual, după numele acizilor corespunzĕtorĭ (anhidridă etanoică).

32. Lactonele vor fi designate prin sufixul *-olida*. Positiunea ocupată de oxigenul alcoolic în raport cu carbonilul, în catena principală, se va putea indica prin literile grecescĭ α, β, γ, δ, afară de numerotarea obicinuită.

O——CO Petanolida 1, 4

$CH_3-CH-CH_2-CH_2$ saŭ γ- Pentanolida 1, 4.

Acizii lactonicĭ, derivați din acizii bibazicĭ, se vor numi ca și lactonele din care derivă, adăogându-le sufixul *-oic*.

O——CO

$CO_2H-CH-CH_2-CH_2$

Pentanolidoic 1. 4.

33. *Amine*: Nicĭ o schimbare pentru amoniacii compușĭ (etilamina, etilmetilamina, eten-diamina). Când grupul NH_2 se va considera ca grup substituit, el se va exprima prin prefixul *amino*.

$NH_2-CH_2-CO_2H$ Amino-etanoic.

Corpurile în care grupul bivalent NH închide o catenă formată din radicalĭ positivĭ, se vor numi *imine*.

CH_2

CH_2 >NH Eten-imină.

Comisiunea propune pentru grupul NH_2 numele *amigen* iar pentru grupul NH *imigen*.

34. Nomenclatura obicĭnuită pentru fosfine, arsine, stibine, sulfine, se păstréză și pe viitor.

55. Compușii derivați din *hidroxilamină* prin înlocuirea hidrogenuluĭ din grupul OH, se vor designa prin sufixul *hidroxilamina*:

$C_2H_5-O-NH_2$ Etilhidroxilamina.

Oximele se vor numi adăogându-se sufixul, *oxima* ia numele hidrocarbureĭ corespunzĕtóre.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH=NOH$ Butanoxima 1.

$CH_3-CH_2-C(NOH)-CH_3$ Butanoxima 2.

36. Numirile: *amidă*, *imidă*, *amidoximă* se păstrézã.

$CH_3-CO-NH_2$ Etanamida
$NH_2-CO-CH_2-CH_2-CO-NH_2$ Butan-diamida
$NH_2-CO-CH_2-CH_2-CO_2H$ Acid butanamidoic.

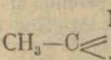
Butanimida.

Etanamidoxima

37. Termenul generic *uree* se păstrézã. El se va întrebuința și ca sufix pentru derivații alcoolicĭ aĭ ureeĭ, iar derivații formați prin substituție acidă se vor numi ureide.

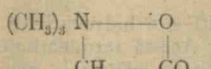
Compușiĭ derivați din două molecule de uree vor fi designați prin sufixele: *diuree*, *diureide*. Ureidele acide se vor numi *acizi ureicĭ*. Terminațiunile: *uric* și *uramic* vor fi înlăturate.

38. *Amidine*. Sufixul acesta se păstrézã.


Etanamidina

39. Termenul *guanidină* se păstrézã, dar diferitele guanidine se vor numi ca derivați de substituție aĭ diamido-carbo-imideneĭ.

40. *Betaina* Sufixul *-taina*.


Etanoiltrimetiltaina.

41. *Nitrilĭ*. Pentru derivații din seria grasă, în care grupul CN face parte din catena principală, vom adăoga la numele hidrocarbureĭ sufixul *-nitril*.

CH_3-CN Etan-nitril.

Cestiunea s'a lăsat în suspensie pentru casul când acest grup face parte dintr'o catenă laterală.

In seria aromatică se va adopta prefixul *ciano-*.

C_6H_5-CN Cianobenzen.

42. *Carbilamina*. Se păstrézã nomenclatura actuală.

43. *Eterĭ isocianicĭ*. Sufixul *-carbonimida*.

$CO=N-C_2H_5$ Entilcarbonimida.
$CS=N-C_2H_5$ Etiltion-carbonimida.

44. *Cianați*. Numele acesta se reservă pentru eteriĭ adevărați, carĭ prin saponificare, daŭ acid cianic saŭ vre-unul dintre productele pe hidratare ale acestuia. Numele *sulfocianat* se va înlocui prin *tiocianat*.

45. *Derivați nitricĭ*. Nu se schimbă nimic din nomenclatura actuală.

46. *Derivați azoicĭ*. Denumirile *azo*, *diazo*, *hidrazo*, *azoxi*, se păstrézã, dar modul de enunțare al acestor compuși se modifică precum urméză:

$C_6H_5-N_2Cl$ Clorur de diazoben.

$C_6H_5-N_2-C_6H_5$ Benzen-azo-benzen.
$C_6H_5-N_2-C_6H_4-N_2-C_6H_5$ Benzen-azo-benzen-azo-benzen.

47. *Hidrazinele* simetrice vor fi considerate ca derivați hidrazoicĭ și numiți ca atare. Hidrazinele asimetrice vor fi numite prin numele radicalilor, pe care îi coprind urmate de sufixul *-hidrazina*.

$C_6H_5 - NH - NH - CH_3$ Benzen-hidrazo-metan.

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > N - NH_2$ Fenilmetilhidrazina

$CH_3 - C_6H_4 - NH - NH_2$ Metofenilhidrazina.

48. Numele *hidrazonelor* se formézã înlocuind terminaţiunea *-al* saŭ *-ona* a aldehidelor şi a cetonelor prin sufixul *-hidrazona.*

$CH_3 - CH_2 - CH = N - NH - C_6H_5$ Propanhidrazona 1.

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = N - NH - C_6H_5$ Propanhidrazona 2.

Termenul *osazona* se înlocuesce prin *dihidrazona.*

49. Discuţiunea maĭ profundă asupra nomenclatureĭ compuşilor cu *funcţiunea complexă* este prematură; studiul acesteĭ cestiunĭ se trimete comisiuneĭ internaţionale, care va pregăti un proiect în acéstă privinţă şi îl va presenta la un congres viitor. Comisiunea va trebui să caute a satisface cerinţele nomenclatureĭ vorbite şi ale terminologieĭ dicţionarelor.

III. Radicalĭ.

50. Numele radicalilor monovalenţĭ, derivaţĭ din hidrocarbure prin scóterea unuĭ atom de hidrogen, se vor termina în *-il.* Acéstă terminaţiune va înlocui pe *-an* din numele hidrocarburelor saturate; ea se va adăoga la numele întreg al hidrocarbureĭ, când acéstă va fi nesaturată

$CH_3 - CH_2 -$ Etil.
$CH_2 = CH -$ Etenil.
$CH \equiv C -$ Etinil.

51. Radicalii cu funcţiune alcoolică, adică aceia care derivă din alcoolĭ prin scóterea unuĭ atom de hidrogen, unit direct cu carbonul, se vor numi adăogând terminaţiunea *-ol* la numele radicaluluĭ hidrocarbureĭ corespunzătóre.

$-CH_2 - CH_2.OH$ Etilol.
$-CH = CH.OH$ Etenilol.

52. Radicalii aldehidelor se vor numi ca şi aĭ alcoolilor, înlocuind *-ol* prin *-al*

$- CH_2 - COH$ Etilal.

53. Radicalii acizilor carĭ aŭ funcţiunea acidă, adică aceia carĭ se formézã din acizii corespunzătorĭ prin eliminarea unuĭ atom de hidrogen legat direct cu carbonul, se vor numi în acelaş mod, înlocuind *-ol* prin *-oic.*

$- CH_2 - COOH$ Etiloic.

Aceia însă, carĭ derivă din acizĭ prin scóterea oxidriluluĭ din carboxil, se vor numi transformând terminaţiunea *-oic* din numele acidului în *-oil.*

$CH_3 - CO -$ Etanoil.

54 Când avem doĭ radicalĭ legaţĭ la acelaş atom, cel maĭ complicat din eĭ se enunţă maĭ întâĭ (feniletilhidrazina, pentilmetilamina).

IV. Seria aromatică.

55. La derivaţii aromaticĭ şi la tóte corpurile cu catenă închisă, tóte catenele se vor considera ca grupurĭ substituite.

$C_6H_5 - CHO$	Benzen-metilal.
$C_6H_5 - CH_2 - CH_2OH$	Benzen-etilol.
$C_6H_5 - CO_2H$	Acid benzen-carbonic (saŭ carboxilic).
$C_6H_3 - N(CO_2H)_2$	Acid piridin dicarbonic (saŭ dicarboxilic)

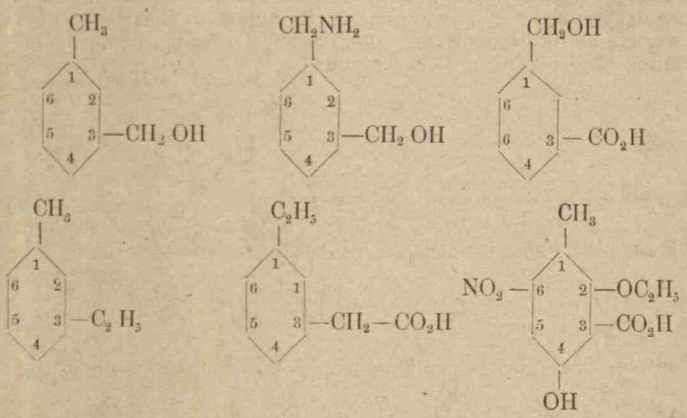
(cerinţele limbeĭ vor decide în privinţa alegereĭ între aceste douĕ expresiunĭ).

56. Atomiĭ de carbon din nucleul benzenic, şi catenele laterale legate de aceştia, se numerotéză cu cifrele 1—6

57. Intr'un derivat polisubstituit al benzenuluĭ, se va atribui indicele 1 aceluia dintre grupurile substituite, în care atomul legat direct cu nucleul va avea greutatea atomică cea maĭ mică.

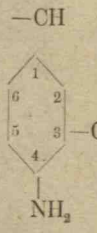
58. Când avem maĭ multe catene laterale vom pune în prima linie pe acelea carĭ aŭ numaĭ un singur atom de carbon.

Pentru a clasa catenele între ele, vom avea în vedere dacă ele derivă din CH_3 prin înlocuirea a 1, 2, 3 atomĭ de hidrogen şi în fie-care din aceste categoriĭ, modificarea care va aduce cu sine crescerea cea maĭ mică în greutatea moleculară va fi pusă maĭ întâĭ; catenele cu maĭ mulţĭ atomĭ de carbon vor fi clasate în mod analog.



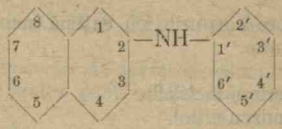
Acid metil-oxi-etoxi-nitro-benzen carbonic 1. 3. 6. 4. 2.

59. Când acelaş grup substituit se repetéză de maĭ multe orĭ, vom adopta, pentru a-ĭ da indicele 1, pe acela care va da grupuluĭ de specie diferită, indicele cel maĭ mic.



Amino-dimetilbenzen 1. 3. 4.

60. Când avem două nuclee benzenice legate în mod direct saŭ indirect, indicii nucleului enunțat în urmă vor primi accente.



Naftilfenilamina 2. 1′.

61. Discuțiunea nomenclaturei corpurilor, care aŭ catene închise nesaturate, e prematură până când publicațiunea ideilor d-luĭ Armstrong asupra acestuĭ subiect va permite comisiuneĭ de a le compara pe acestea cu propunerile d-luĭ Bouveault.

62. Comisiunea invită pe redactorii revistelor marĭ de chimie să se înțeléga în privința aplicăreĭ principiilor, pe carĭ le-a adoptat.

FINE

DONAȚIA ARCH. ER. LAZARESCU

Biblioteca Centrală Pedagogică București

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "CAROL I" BUCUREȘTI