

502

519/e

CURS

de

ELECTROTEHNICĂ ȘI METALURGIE

Dupa D^r Profesor inginer

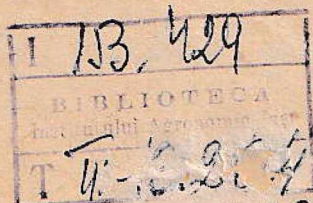
NICULESCU-OTIN



Biblioteca USAMV Iași



Y153429



II-61.289.

UNIVERSITATEA DIN IAȘI

- 1921 -

Severitate chimice pot să se producea și prin
 formă electrolitică. Sot a se va produce în ea
 formă compunși chimici în cantități electrolitice

în ston de soluții sau topite, în primi coeficienți
 calculei diagorici de electrolitici va intra în ordine

Electrochimie. Grati reacțiilor electrochimice
 se pregătește un mare număr compunși ca: H, R, Na,
 Ca, Mg, Al, Fe etc.; de asemenea și produse ca

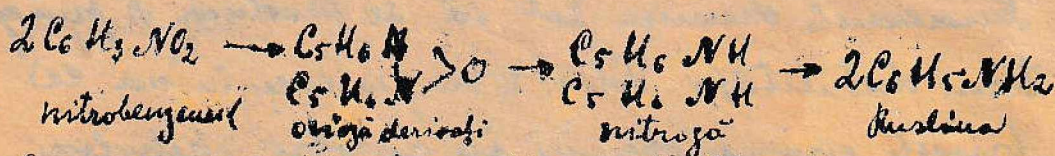
în a pot obține distil de ciorat și celia uitată.
 gica, etc. Al, Ca, Fe etc., alina se pot analiza

refina sau repara. Sot cu ajutorul cantității
 electrice se pot prepara și compunși organici ca:
 metanol etc., precum și acetat de sodiu etc.

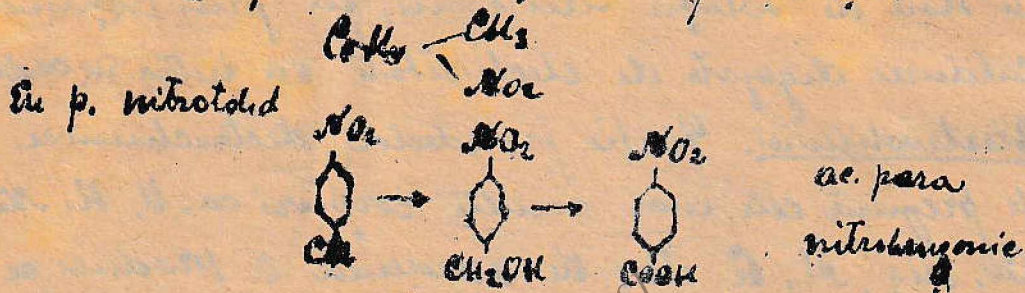
La regulă generală se pot obține compunși: din
 Ca H₂ CO₃ Ca H₂ O₂ etc. Sot pot obține
 Ca H₂ CO₃ Ca H₂ O₂ etc.

produs de reducere și de oxidare și de asemenea
 compunși care pot fi de asemenea reducere.

— 4 —



Sau invers putem să obținem produse de oxidare:



Dei curentul electric ne ajută să avem produse de oxidare și de reducere.

Prin chimia anorganică avem alte exemple: putem obține hidrați pe cale electrolitică:



Compușii obținuți pot să fie și de altă natură: de că clorul nu este separat el lucrează asupra electrolitului dând hipoclorati, clorati și perclorati:



Substanțele, asupra cărora lucrează curentul electric trebuie să fie sau în stare de soluție sau să fie

topite, de ex.: acțiunea curentului electric asupra unui metal topit $MgCl_2 \rightarrow Mg + 2Cl$

Deci asupra substanțelor solide curentul electric nu poate lucra. Asupra substanțelor solide, lu-
ouă fără cantitatea de căldură ce poate să-îo
dea și care ajută descompunerea lor (caz electro-
chimic) ex:



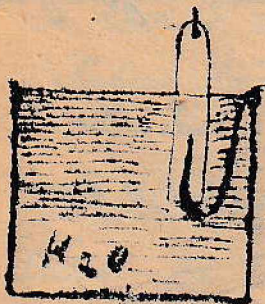
numai așa se pot explica obținerea carbonului de Ca,
Carborundum etc. Tot așa trecem de la azot la
oxid azotic; nu vorbim aici de obținerea metala-
lor rare, cari se obțin tot pe calea electrochimică.

În chimia analitică se știe tot așa metale și
corpi chimici, și se pot deservina pece dozări prin
metode foarte practice.

Evolutia Electrochimiei. Cu 600 ani înaintea de
Christos. Phalar a observat că chilingarul presat
atrage buciști de mirtie, gulgi. Chilingarul

electricității fără a considera ca fenomene electrice manifestările atmosferice. Mai târziu, în secolul XVIII s'a văzut că numeroși anumiți corpuri posedau capata proprietate de a atrage sau a respinge corpuri uscate. Gilbert a arătat că metalele nu pot atrage acești corpi. Pe la 1733 Dufay a stabilit 2 feluri de electricitate prin frecare: a) sticloasă & b) uleioasă iar de la jumătatea secol. al 18- en s'au început studii asupra acțiunii curentului, făcându-se curșuri electrice cât mai puternice.

La 1770 Pater Peccaria a izvoit din compoziții H_2O & HgO , zincul & mercurul. La 1781 Priestley face să acționeze asupra aerului scăntit electric; dispozitia lui este: un tub de sticlă învârtit în jurul unui volum de aer & la partea superioară într-un fir metalic, alt fir era implantat prin apă la partea inferioară a tubului, cum se vede în figură.



Prin să treacă o scântie electrică & observăm că nivelul apei & cel al

urcă ceva în sus și apa colorată în albastru / cu tinctura de turnesol / și înroșește. Priestley a crezut că formarea acestui corp care înroșește lichidul este datorită acțiunii metalului electrozilor asupra aerului; de aceea repetă experiența însă electrozii să nu fie în contact cu aerul, lăsându-i sub o pătură de lichid și a văzut că lichidul se colorează tot în roș; deci s'a format un corp nou (cu propriități acide) care după Priestley era CO_2



Fig. 2.

Experiența a fost reluată de Cavendish 1785 și a zis că dacă în apă colorată în roș există CO_2 aceasta va trebui să tulbure cu apă de var $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ceea ce nu se întâmplă, atunci modifică lichidul și pune soluția de KOH în loc de apă și trecând curentul se observă (prin soluția KOH) că se produce ceva în soluția de KOH , ce cu azotatul de argint dă un precipitat alb, care are azotatul de Kalin NKK. În adevar

evaporând soluția s'a găsit azotat de potasiu.
Deci Cavendish a arătat cel dintâi, că aerul sub
acțiunea curentului electric se oxidează Căci:



Cavendish arată că având 3 volume de aer cu
5 vol. oxigen aerul atmosferic nu se oxidează
complet & rămâne un gaz, care nu este altul
decât acela, care a fost descoperit în 1895 de
Rutherford - Argonul.

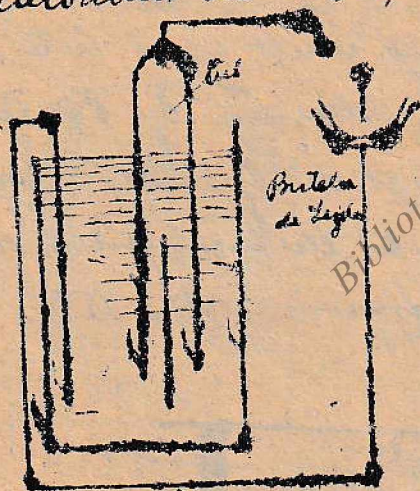
Mai târziu Van Marum la Rotterdam, gra-
ție mașinilor electrice studiază acțiunea scân-
telor electrice asupra corpurilor stabilește că
ele pot fi arse sau topite sub acțiunea scân-
telor electrice. Cei dintâi se fac electroliza apei
dint la 1789 Froostuyk & se știe dinainte
că:



& trucidă asupra lui H sau asupra azotului
fermi aerul:



Rămânuse să se facă sinteza apei. Ei fusă la R
următoarea experiență: luând un vas de sticlă
cu apă; între cei 2 poli se produce o scântee elect
că și dă naștere la o serie de gaze și când cant
tatea de gaze era destul de mare, se producea
găsi și împingea lichidul în jos. Se obțineau
detonant de H_2O ; deci H_2 și O_2 ajunsesă

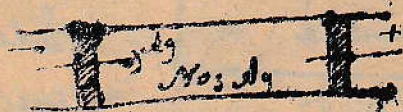
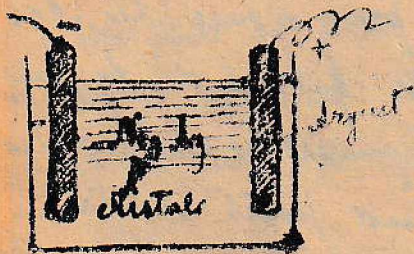


la decompunerea apei. În
același timp fără știință
unilor lucrări, Ritter a obținut
la același rezultat. La 1789 Rit
făcând să treacă o scântee
electrică prin o sare de Ag .
Electrozii fiind de Ag , ob
neră o depunere pe electrozidul

tiv de cristale de Ag , schimbând poli cristalin
disparau pentru că apoi să se depună pe cel
alt pol, care devine pol negativ. Acesta este
momentul de recuperare Ag -lui cu formă
nouă.

La anul 1800 după experiențele lui Galvani

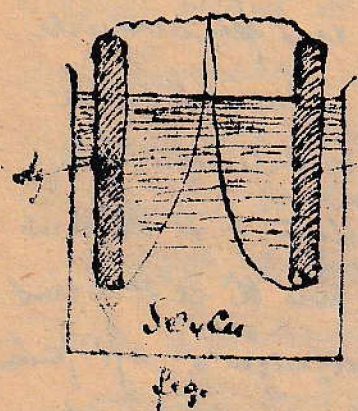
și în special a lui Volta, care prin o scri-
soare îi comunică, că a reușit să furneze o sursă
de electricitate (de voltaj) care este cunoscută lui
Volta - opere deci electricității dinamice. La 2
mai 1800 Nicholson & Corley au făcut electroli-
za unei soluții saline cu electrozi de aur și ca sursă au
întrebuințat pila lui Volta. Căutau sursă obținută
(pila Volta) descoperirea energiei unui curent. La
1800 Kruschnia reușește să depună H_2 , Pb , Ag ,
din o soluție. Dacă din Nitrat de Ag ; se depu-
ne la electrodul negativ (ambii electrozi fiind si-
tuați într-un tub ca în figura (4) & (5)



de asemenea făcând electroliza Cl_2
(cu electrozi situați într-un tub, ca
în figura 4 de Ag se va depune la
polul plus $Cl Ag$.



Wollaston a reușit să depună Cu pe Ag în prezența Fe ; dacă avem o soluție de SO_4Cu și introducem în ea o bară de Fe , Cu se depune pe Fe ; dacă am introduce o bară de Ag în soluție pe ea Cu . Dacă unim însă electrodii de Ag și Fe , se naște o d.d.p. curentul făcând ca depunerea să se facă pe electrodul de Ag . În



unul din cercătorii spanioli de Wollaston, Ritter arată la 1798 că într-un vas cu SO_4Cu cu 2 bare de Fe și Ag , cuprul se depune pe Ag , când aceste erau simplu legate. Ritter spune că un polul încearcă

să devină polul (+) și celălalt (pol -) încearcă să devină

La 1805 Volquartely încercă să acopere cu Au o metalie dintr-o soluție de Au în cianura de Na și este primul pas de Volcanul Stogie, adică când un metal inferior

se acopere cu un metal nobil, deci Brugnatelli dă naștere Galvanostegiei.

Doi ani apoi târziu la 1807, Davy reușește să prepare Na și K pe cale electrolitică în felul următor: pe o placă de Pt uscată o bucată de KOH sau NaOH și lasă să pătrundă un fir subțire de Pt în ea; pune în contact un fir cu polul (+) catod cu polul (-) și din cauza rezistenței se produce o încălzire de temperatură, este un fenomen de



Electrotermie. Masa KOH se topește la care se adaugă fenomenul de Electroliză și se observă

la polul (+) bobinele stricte care de Na sau K ce se opresc în aer. Acest procedeu se întrebuințează și azi pentru prepararea industrială a lui. Davy a intrat mai adânc în studierea fenomenelor electrolitice și a căutat să vizu acțiunea chimică în funcție de acțiunea curenților electrice și a făcut următoarea experiență: A luat 3 vase A, B, C și 2 electrozi în vasele A și C; în vasele A și C pune

apă de cîșușă (conducătoare) și în B puna SO_4 și
experiența se face ușor astfel: în A se pune



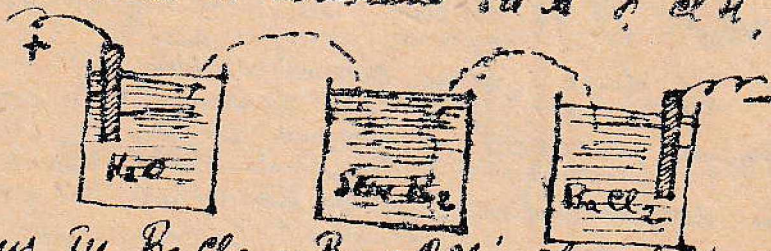
Cl_2 Ba și în vasul C se pun câteva picături de
trăsură de turpeșol roz. Trece curentul și observăm
că în vasul A soluția se tulbură și în C trăsură
de turpeșol se colorează în albastru. SO_4/H_2 se
decompune deci sub acțiunea curentului electric
amoniacul se dăruie la (+) și K la (-) și se dăruie
și KOH . O sare se desface deci în părțile sale, și
via experiență e următoarea: în A puna de apă
această apă de fântână, în B soluție de amoniac
de, în C puna SO_4 și se electrolyzează, Cl_2 Ba
am pus în A se tulbură, producându-se SO_4
sub acțiunea curentului electric H_2SO_4 trece
amoniac (din vasul B) în vasul A; iată deci
trăsură mare ce o are curentul.

A treia experiență: în vasul A puna

sare solubilă de K , Na , NH_4 , Mg sau Ca ; în B pune
 SO_4H_2 sau ClH sau NO_3H și în C pune apă; face
electroliza și după 48 ore vede că apa din C reacțio-
nază electric; deci toate sărurile de K , Mg , Ca
etc. au trecut peste acizi din B și ajungând la
polul negativ (în C) au dat KOH , $Ca(OH)_2$ etc.

Deci acțiunea chimică e superioară sub acți-
unea curentului electric și aceasta numai când
corpii sunt în stare de soluție, fie deosebiți ar
fi fost o sare de Ba și în B - SO_4H_2 , s'ar fi fă-
cut în $2SO_4Ba$. Curentul nu poate, deci lucra
cimpul unei unii sări solide (atunci de ceul când
temperatura nealță ne dă o masă topită). El a
aratat că aceste părți se mișcă cu viteze diferite.
În fine a luat deasemenea 3 sari A, B și C; în A
pune H_2O , în B pune SO_4H_2 și în C - $BaCl_2$; a lă-
sat să treacă curentul electric; după 5 minute
 SO_4H_2 se descompune și SO_4 merge la (+) în vasul
A, unde constatăm prezența SO_4H_2 ; dacă însă în B
ar fi fost HCl sau NO_3H , atunci în C s'ar fi pus $Ba(OH)_2$

după alte 5 ore a constatat în A o el H, care $BaCl_2$



descompus în $BaCl_2 = Ba + 2Cl$, clorul ducându-se la (+). Deci o SO_2 o Cl o duc la polul (+) dar cu viteze diferite. Mai târziu Nobili arată cu circuitul electric poate să dăuneze și diferiți compusi organici a metalelor. Pb o H_2 o dăunează sub formă de PbO_2 o H_2O_2 , răsărit la (+) om la (-) cu metale (ele au concentrația lor) și depun sub formă de niște straturi irizante, numite niște lui Nobili. Cel dintâi, care se gândea să aplice rezultate electrice la tehnică este Leoni da Roma (1837): El studiază elementul Daniel cu (Zn-Cu) a observat că la (+) Cu se depune o ia formele cele mai fine ce le are electrodul; acesta e primul pas spre galvanoplastie, prin care metoda aia o copie după un obiect sarecor; la 1838 prezintă la Petersburg la Academie o copie fidelă după o medalie

Ellicay la 1840 arată, că un corp rău conducător se face bun conducător prin acoperirea cu grafit; astfel o formă negativă de gips devine bună conducătoare prin acoperire cu grafit. Tot la 1843 se întrebuințează pentru înstrușe gutaperea,



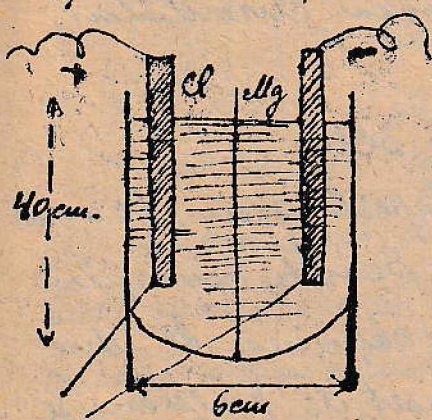
se întrebuințează ruse și ceră. La 1840 se obțin diferite obiecte argintite

și aurite. La 1842 Böttger punse bazele anodelului. La 1852 Ponsen pregătea Al_2Cl_3 plecând de la Al_2Cl_3 și anume $\text{Al}_2\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Al} + \text{Cl}_2$. Într-un creuzet de porțelan de 10 cm înălțime și 6 cm diametru exterior. Cui se reșterea avea și Cl la electroliză, care ar putea acționa asupra Al_2Cl_3 ; de aceea se utilizează o diafragmă ce lasă a trece ioni. La electroliză întrebuințează cărbune de retortă la (+) și la (-). Tortul e acoperit cu un capac. Toxeste Al_2Cl_3 împreună cu Al_2Cl_3 și apoi a se topi mai ușor, toarnă apoi în creuzetul de porțelan și apoi stabilește curentul

electrice, se produce electroliza & Mg se duce la (+) iar Cl la (-). După câteva minute se ridică paralel cu catodul bobite strălucitoare, ce iau foc când era la suprafață & se oxidează dând:



Pentru a evita aceste pierderi a făcut catodul la partea inferioară așa cum se vede la figura alăturată, se formează masa de Mg



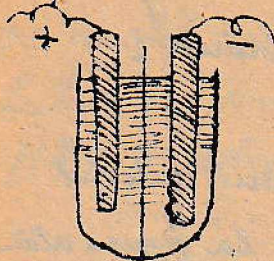
(regulus) - ce se opreste între dinți. Un colaborator a lui Bunzen, Machiesseu, capătă Mg pornind dela carualita $K_2MgCl_3 + 6H_2O$ (carualite), din care se obține & azi.

Doi ani mai târziu, la 1854 Bunzen & Machiesseu obțin pe cale electrolitică Litium, plecând dela $LiCl$; face electroliza într-un vas de porțelan cu aceiași electrozi ca mai sus (+ & -) & dându-le:



După 2-3 minute se observă mici globule de Li .

cari după 10 minute capătă mărirea unui bob
de urzăre, cu o lingură de fier se scoate din urzăre
topită de AlCl_3 . Istul de electrod și el se păstrează



în petrol. În același an Punzen fa-
ce o comunicare în Poggendorf.

Avale asupra preparării Al din AlCl_3
topită și comunicarea datează de la

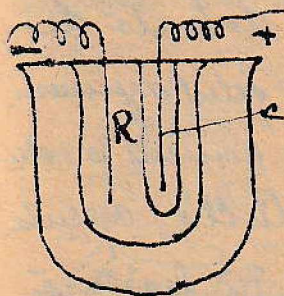
9 Iulie 1854; AlCl_3 sub acțiunea curentului
electric se descompune în:



Desavantajul AlCl_3 este că se topește greu. De aceea
la 1854/14 August/Saint Claire Deville comunică
Academiei de Științe din Paris obținerea Al din
 AlCl_3 cu $\text{ClNa}^{(+)}$ într-un creuset de porțelan; se
ridică temperatura la 200° și i se face electroliza.

Mersul electrolizei așa cum a fost propus de
Punzen și Saint Claire Deville este următorul:
Se ia un creuset de porțelan, se introduce un
electrod de carbon(+) pus într-un cilindru poros (dia-
fragma) cuii când se produce elemente, ce pot acționa
(+) și anume: 2 părți AlCl_3 și o parte ClNa amestecându-se

unul asupra altuia e necesar a se separa aceste elemente. Se introduce totul într-un alt creuzet de marea Hessia care suportă temperaturi înalte și se acoperă cu un capac. Temperatura e de 200° care se ridică sus și apoi trece curentul electric.



$AlCl_3$ se va descompune. Al va acoperi placa de Pt și astfel se mărește rezistența, căci Al e acoperit de NaCl și din timp în timp se scoate Al depus. Acesta la început

este impurificat de Si; Al depus ulterior e perfect curat. Masă obținută de la electrod se spală cu apă, eliminându-se Cl Na. Deci avem Al curat.

Rolul densității electrice. În depunerea diferitelor elemente sub acțiunea curentului joacă un rol densitatea electrică. Fielul, cum se depune anetolul depinde de densitate: Se poate depune unat, consistent strălucitor, buretos, cristalin și să nu adere etc.

Prin densitate electrică se înțelege raportul:

$$D = \frac{I}{S}$$

in care s'au suprapus electrolizii și s'au născut
situații electrice, care dăușite anodice și catodice;

$$D_{\text{cat}} = \frac{I}{Sx} \quad D_{\text{anod}} = \frac{I}{Sx}$$

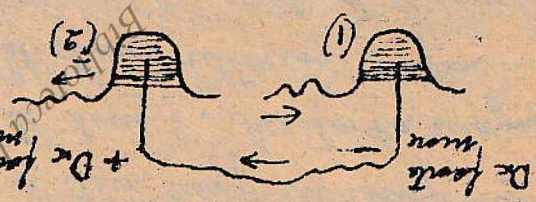
În care se privesc măsura anodilor în țesut
avem M^2 și măsura de densitate - densitate.

Se poate înțelega ca D_x să fie diferită de

D_a și de diferența aceasta depinde de un dezechilibru:

Ex.: fie o capsulă de Pt în care avem o solu-

ție de $LiCl$; capsula
o punem în legătură
cu potențialul și deasupra
un fir de Pt cu potențial



și avem $D_x > D_a$. Dacă putem electroliza în
anodele capun, deodată, asigurând capsula în se-

ne, vedem că: în capsula de sus Li se depune

la potențial - și Cl_2 la potențial ϕ nu se va de-

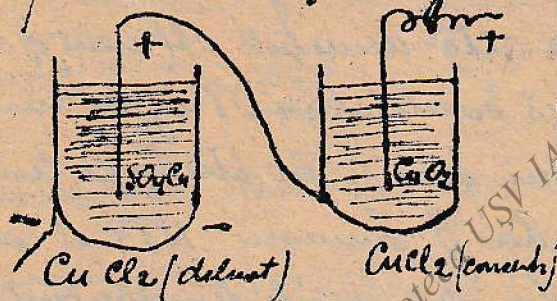
puta decât în primul caz; în al doilea caz

nu se va depune nimic și transformarea în 2

care în stau de soluție: $Ca + LiCl_2 = 2LiCl + 2Cl$

are caracterul electrolizii nu fiind la distanță

Să presupunem că într-un vas avem o soluție de CuCl_2 și în cealaltă de SO_4Cu și am avea în ambele cazuri aceeași densitate de curent; numai în al doilea vas cu SO_4Cu se depune Cu și deci densitatea electrică joacă un rol care depinde și de sarea asupra căreia acționează. Altă experiență dăvem așa:



iași sare în ambele creuzete și am pune CuCl_2 doar în primul. Soluția e concentrată și în al doilea e di-

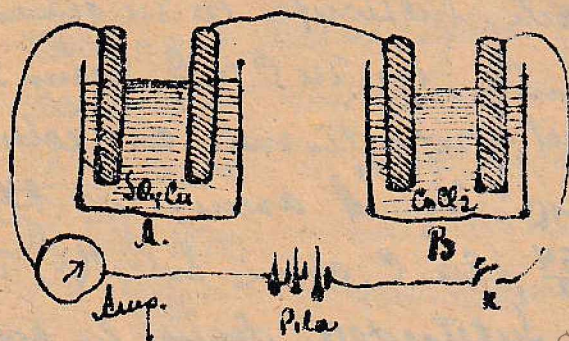
luate, densitatea de curent fiind aceeași în ambele; trecând curentul electric. Cu trebuie să se depune la polul negativ; noi însă vom observa că în soluția diluată Cu se va depune și în cea concentrată nu se va depune. Se explică astfel: soluția diluată nu poate lucra asupra Cu pentru că pe cale chimică să-l aducă la starea primitivă, pe când soluția concentrată reacționează chimic și-l reduce la CuCl_2 . Pe densitatea electrică și pe d.d.p. se bazează toate

procedate de separare a elementelor pentru analiză chimică. Dacă de ex. într-o soluție care are amoniu și azot de Ag și Cu la un loc sau am metalul sau poate face ușor analiză; pentru o anumită densitate de curent se depune Cu și Ag, rămânând în soluție; întrebuințând o altă densitate obținem și Ag.

Deci facem o analiză cantitativă. Progrese mari în domeniul Electrolișării făcute în Suedia lui Faraday (1796-1867). La 9 Ianuarie 1884 el comunică cu Scandinavii din Londra. Legile fundamentale ale electrolișei. El a fost elevul lui Davy și apoi colaboratorul său. Cele 2 legi sunt:

1) Când se trece un curent electric prin unoi multe vase în care se află acceiași substanță, cantitatea de hidră e proporțională cu intensitatea curentului și a timpului. Aceasta se poate arăta experimental; și greutate în serie o sursă de electricitate, un aparat conductor și unoi multe vase ca în figura datată; închinând circuitul, după un timp se constată că

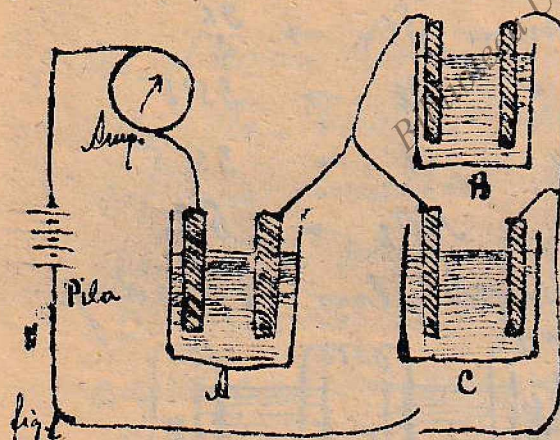
cantitatea Cu depusă la polul negativ este aceeași în
A și B; metalul Cu având aceeași valență în soluție



diferite. Cantitatea
de substanță depusă
la cei doi electrozi
se are între ele ca
raportul greutăților
moleculare de valență.

(echivalentul electrochimic):

Cu se depune	$\frac{64}{2}$ gr
SO ₄ " " "	$\frac{96}{2}$ gr
Cl " " "	$\frac{35}{1}$ gr

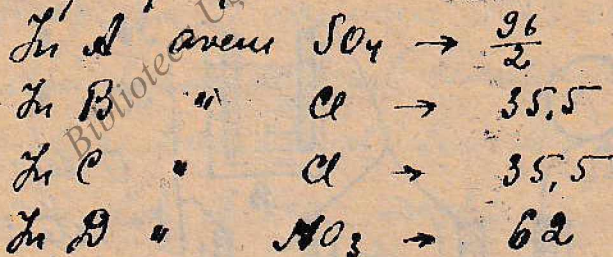


O lege varianta a legii
1^a este: Având un vas
cu SO₄ Cu și pe două der-
vatis a circuitului
alte 2 vase tot cu

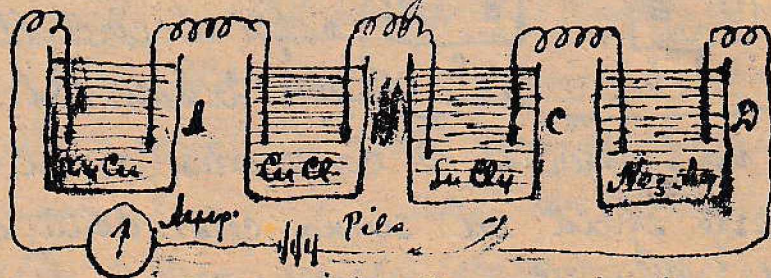
SO₄ Cu, vom observa că cantitatea de Cu depusă
în A este egală cu suma celor două canti-
tăți din B și C.

2) Când curentul electric trece prin o serie de

vase, cantitățile de substanță depusă sunt proporționale cu Echivalentul electrochimic: luând mai multe vase cu diferite substanțe, ca în figură, se va depune în A & B Cu, iar în C & D staniu sau Ag; aceste cantități sunt proporționale cu echivalentul electrochimic. În A avem: $Cu = \frac{64}{2}$, în B avem: $Cu = \frac{64}{1}$, în C avem: $Su = \frac{112}{4}$, în D avem: $Ag = \frac{107,88}{1}$. Substanțele depuse la polul plus sunt & ele proporționale cu echivalentul

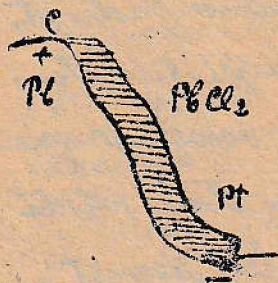


electrochimic. Iată legile lui Faraday.



Ca o consecință logică este experiența următoare a lui Faraday. În un tub, în care a introdus la partea

inferioară electrodul de $Pt(+)$ și la partea superioară electrodul $(+)$ de Pb și pune în tub $PbCl_2$; trecând curentul, la polul $(-)$ se depune Pb și cântărit - o o găsește egală cu cea dizolvată de la $(+)$; acesta este un procedeu de recuperare: când



avem la $(+)$ un electrod solubil, cantitatea dizolvată de la $(+)$ este egală cu cantitatea depusă la $(-)$. În urma acestor legi a căror primăle noțiuni cu la descompunerii substanțelor; de

la el avem curentul Electroliza. Electrozi, Electrolit, ioni etc. Electrolit este substanța susceptibilă suferinței curentului electric să se descompună, și el poate fi ca soluție sau topit. Electrolit se mai numește conductor de ordinul al II-lea, căci la să treacă curentul electric, descompunându-se în alți produse. Electrolitul e format din molecule cu atomi descebiți, spre deosebire de electrozi, care au moleculele formate din același fel de atomi și nu se lasă influențați de curent (sunt conductori de ordinul I). Pentru ca o substanță

Să fie un electrolit trebuie să se găsească în soluție sau topită, Cl_2 este un conductor excellent când e în soluție, dar în stare solidă nu conduce; acelaș lucru cu $\text{SO}_4 \text{ H}_2$. Apa distilată nu conduce curentul și dacă are săruri dizolvite în ea, conduce electricitate.

De altfel și în stare solidă conductibilitatea nu e ceva absolut, ea fiind foarte mică; această proprietate de a conduce curentul electric în stare solidă crește cu temperatura; e tipică lanțului lui Nernst - formată din săruri de metale rare și nu conduce electricitatea. dar la 1000° conduce și la lumină.

Tensiunea ce se produce în electrolit și numeste electroliza părțile solide la cazi și îndreptă părțile obținute prin descompunere se numesc electrozi: Katod și Anod; produsele obținute se numesc ioni.

Ioni $\left\{ \begin{array}{l} + \text{anioni (încărcați)} \\ - \text{cationi (încărcați)} \end{array} \right.$ Cantitatea de electricitate cu care se deplasează fiecare ion se numeste Electron.

Unități electrice. Cantitățile ce intervin sunt Q, I, R. Unitatea de cantitate de electricitate e denumită

1,118 mgr. de Ag din o soluție de AgNO_3 . Cantitatea de electricitate ce depune echivalentul chimic al unei substanțe se numește farad $F = 96540$ coulombi.

din 1,118 mgr. 1 coulomb
din 107,9 g. ... $F = \frac{107,9}{1,118} = 96540$

Cantitatea de electricitate ce produce o secundă precipitație 1,118 mgr. Ag se numește Ampere, unitatea de intensitate.

Prima unitate, pentru măsurarea curentului Ampere a fost propusă de Jacobi: cant. de electricit. ce depune în 1 secundă 1 mgr. de gaz detonat (aerului de H₂ și O în greutate de 0,5363 mgr.). După Siemens Ampere este definit: cantitatea de electricit. ce depune în 1 sec 1 mgr. de gaz detonat, deci:
1 Jacobi = 0,5363 Siemens

Prin legea Tutrebrintatâ delo 1893, § 1, alineu 1, paragraful 3, definește astfel Ampere: Ampere este cantitatea de electricitate, care într-o secundă depune 1,118 mgr. Ag. dintr-o soluție de AgNO_3 .
Legătura dintre aceste definiții și sistemul C.G.S.

În sistemul C.G.S puterea este produsul masei cu accelerația:

$$P = \text{Masa} \times \text{Acc.}$$

$$\text{Dyner} = 1 \text{ gr.} \times 1 \text{ cm.}$$

Lucrul mecanic produs de 1 dyner când deplasează, punctul de aplicatie cu 1 cm este ergul.

$$1 \text{ Erg} = 1 \text{ Dyner} \times 1 \text{ cm.}$$

Energia electrică se măsoară cu Joule

$$1 \text{ Joule} = 10 \text{ ergi}$$

Lucrul produs de Joule se măsoară în Watt

$$1 \text{ Watt} = \frac{1 \text{ Joule}}{1 \text{ secundă}} = \frac{\text{Coulomb} \times \text{Volt}}{1 \text{ sec.}}$$

$$= 1 \text{ Watt} = \text{Volt} \times \text{Amper.}$$

În tehnică lucrul mecanic produs se dă sub forma de Kgrmeters sau cal - putere.

$$1 \text{ Kgrm} = 1000 \times 981 \times 100 \text{ ergi}$$

$$1 \text{ HP} = 75 \text{ Kgrm} = 75 \times 1000 = 781 \times 100 = 75 \times 981 \times 10^5$$

$$\text{deci un Watt} = \frac{107}{75 \times 981 \times 10^5} \text{ HP} = \frac{1}{736} \text{ HP}$$

$$\text{deci } 1 \text{ HP} = 736 \text{ Watti} = 0.736 \text{ K.W}$$

$$\text{sau } 1 \text{ K.W} = 1.36 \text{ HP.}$$

Legătura ce există între energia calorică & cea

electrică.

Echivalentul mecanic al caloric este 426 gr. adică
echivalentul mecanic al caloric mci; transformând
în C. G. S.

$$\text{Deci } 1 \text{ Joule} = \frac{426 \times 981 \times 100 \text{ ergi}}{426 \times 981 \times 100} = 0,239 \text{ calorii}$$

Și 1 caloric = 4,19 Joule.
În general cantitatea de căldură Q , va fi:

$$Q = 0,239 \text{ I.E.T.}$$

dacă ținem seama de legea lui Ohm $I = \frac{E}{R}$
vom avea:

$$Q = 0,239 \text{ I}^2 R.t.$$

Unitatea de rezistență = Ohmul internațional
este rezistența, ce o opune o coloană de Hg cu
lungimea de 1,063, secțiunea de 1 mm^2 care cădere-
ște 0,149, 452 (la 760 mm presiune). Siemens a
propus ca unitate de rezistență coloana de Hg de 1^{ma} lun-
gime, deci: 1,063 times = 1 Ohm internațional.

Voltul se definește din formula lui
Ohm:

$$I = \frac{E}{R}$$

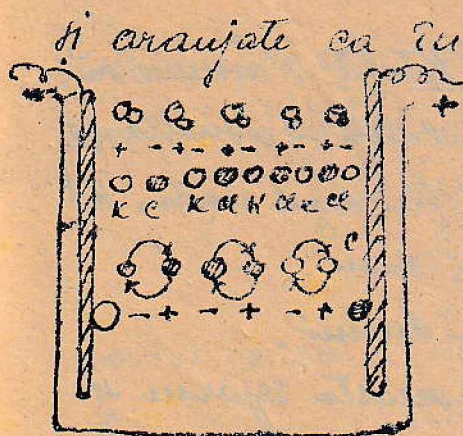
Dacă $I = 1$ amper, $R = 1$ Ohm, E va fi = cu 1 Volt, deci:
1 Volt = 1 amper, 1 Ohm.

Dacă trecem un curent electric prin o soluție
concentrată de KCl , $NaCl$, H_2 sau Cl_2 avem:



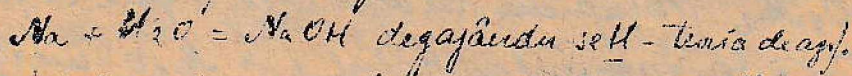
deci de ori de câte ori trece un curent electric
prin o soluție se întâmplă o descompunere
și un transport către electrozi; o parte ducându-
se la polul (+) cealaltă parte la polul (-). Acest
fenomen nu este cunoscut sub numele de Electro-
liza - nume dat de Faraday.

La 1805 s'a pus întrebarea care este pro-
cesul ce se petrece în timpul trecerii curentu-
lui electric. Cel dintâi care enunță o teorie a
fost Grotius (1805). După el moleculele în
cazul electrolitei ar fi reprezentate prin riște
sfere și aranjate într-o ordine care care ca-
re figurează (statutul c) una lângă alta; mole-
culele fiind formate. În cazul soluției HCl



și aranjate ca în figură; trecând curentul electric, ele se aşază pe unu
 în linie (stratul b) și el se
 încarcă cu electricitate de
 așa fel ca să fie atras de
 polul pozitiv; deci cu electri-
 citate negativă; iar K este

atras la polul negativ, căci este încărcat cu electricitate
 pozitivă. Deci prin acțiunea curentului electric mo-
 leculă de încărcă cu electricitate de sens contrar electri-
 cității polilor în fața cărora se găsesc; și deci în cazul
 nostru el se duce la (+), unde se degajă, iar K la po-
 lul (-), unde descompune apa dând NaOH :



Această constituie forma fazei a electrolizei. În a-
 doua fază, după ce s'a depus respectiv K la (-) și Cl la (+),
 avem în fața polului + un atom de K încărcat tot
 (+) și în fața polului (-), un atom de Cl încărcat cu
 (+), (cum vedem în figură în stratul c) Prothius își
 închipuiează că s'ar combine particule pozitive

cu cele negative și s'ar face o totală și amare sa
 avem ca la început, în fața polului (-) o substanță
 încărcată cu electricitate pozitivă (în cazul nostru K)
 și descompunerea se face din nou.

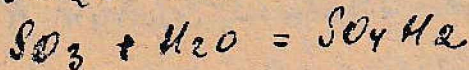
Această leorie a durat câteva decenii.

Se pune întrebarea, cum se face această separare și
 cum se face deșurarea la polurile respective?

Trucând curențul prin o soluție de Cl Na se ob-
 ține Na la polul (-) și Cl la polul (+). Na ținut în
 prezența H_2O ne dă: $Na + H_2O = NaOH + H_2$

H care se degajă.

Bergelius pentru săruri mai complicate ca
 $SO_4 Na_2$ presupune, că separarea se face în felul urmă-
 tor: SO_3 merge la polul + și Na_2O merge la (-) și
 arent:

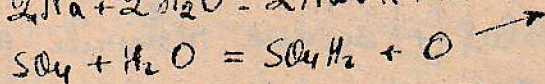
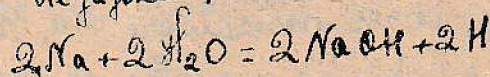


Et întră vază că atunci când se face această
 electroliză se degajă 2 volume H și 1 volum O (această după
 legea lui Faraday). Daniel însă arată experimental
 că dacă se face electroliză în același timp a $SO_4 Na_2$

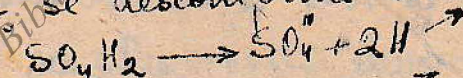
și a SO_4H_2 în acelaș circuit, se observă că se degajază o aceeași cantitate de H și O în ambele cazuri și explicația este următoarea: SO_4Na_2 sub acțiunea curentului electric dă $2Na$ ce se duce la polul (-) și SO_4 ce se duce la polul (+)



pentru ca să se degajeze trebuie că:

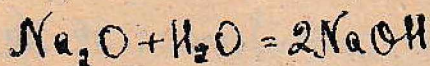


asa trebuie să se petreacă lucrurile la această electroliză. De asemenea SO_4H_2 sub acțiunea curentului electric se descompune în



și trebuie că: $SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O \rightarrow$

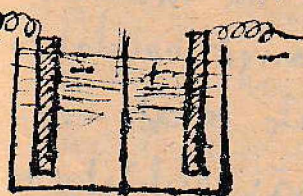
iar O se degajă deci lucrurile să întâmplă la fel în ambele cazuri. Nu se poate prin urmare că electroliza să se petreacă după cum își închipuia Bérzelius (adică la polul (-) să se ducă Na_2O și la polul (+) SO_3 , caei nu s'ar degaja nimic; după el avem:



care nu degajază gaze. După experimentele lui Kohlrausch și Wihlitz s'a stabilit că pînă la trecerea curentului electric se va desprinde la polul (-) H și metalele corespunzătoare Na, K, Li, ca NH₄... etc. și la polul (+) se descompun substanțele acide Cl, Br, S₂, I și resturile acide din sarurile complexe: Fe Cy^{VI}, Fe Cy^{III} (de ex. rezultate din ferocianura și ferocianura de potasiu).

Mai tîrziu la 1857 se emite o altă Teorie de Clausius: el crede că particulele de electrolit nu s'aranjază după cum spune Prothius, ci se găsesc în o continuă vibrație; deși particulele sunt legate, totuși, vibrează și sub acțiunea curentului electric, aceste vibrații se accelerează și particulele se orientează. La 1887 S. Arrhenius pe baza studiilor lui Van't Hoff emite ultima teorie: Dissociația electrolitică. Am văzut că dacă într-un vas închis este

O substanță dizolvită, se trece un curent electric el va fi însoțit de separare a elementelor și o deformare a lor; Ca să se evidențiere acest lucru facem următoarea experiență: fie un vas cu o soluția oarecare, în care am introdus 2 electrozi la mijlocul va-



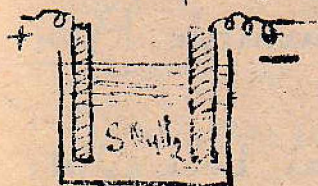
sului plasăm o lamă metalică. Treacând curentul electric și apoi examinând cele 2 suprafețe ale

lamei, se constată că sunt încercate cu electricități diferite și anume repartizate ca pe figură acest transport al electricității trebuie să se facă cu ajutorul curenților care sunt ioni semnalți de Davy (sunt fiind particulele din electrolit ce înlesnesc transportul electricității.)

Însumăm aceste particule cu același simbolu ca și atomii chimici de aceste particule ce transportă electricitatea, dami acestor din urma următoarele semne $KCl \rightarrow Cl^{\ominus}, K^{\oplus}$
sau $A^{\ominus}, H^{\oplus}$
 $A' " H'$

notațiunile de la Clor presupun corpul încărcat cu electricitate negativă și cele ale K cu electricitate pozitivă. După cum dăm aceste serme nu arată numai calitatea, ci și cantitatea de e , când scriem K se înțelege și greutatea atomică a lui 39, tot așa când avem SO_4 se înțelege și greutatea atomică 96; același lucru când înscrinem K și SO_4 , avem reprezentate pe lângă calitățile atomilor și cantitatea de electricitate ce este necesară pentru a separa această masă; cantitatea de electricitate necesară a separa această masă (greutate atomică) e de 96540 Coulombi = 1 Farad = F. Din aceste observații se vede că atunci când trec un curent într-un electrolit se găsesc radicali, particule pe care Davy le a numit ioni. Cum iau naștere acești ioni? S'a crezut la început că producția lor s'ar datora curentului electric, că ei ar fi un rezultat al energiei electrice. Până la un punct am putea fi induși în eroare în cazul soluției de $SO_4 H_2$ cu electrozi de

platina (adică electrolizi insolubili - ce nu pot fi ata-
cați de electrolit), căci pentru a observa această electroliza
trebuie să trecem un curent, trebuie o anumită
d.d.p., fără care nu se degază H și O. S'ar crede
căci sub această d.d.p. se descompune $5H_2$ în
ioni, ca. Dacă însă se face electroliza H_2O , cu
electrolizi solubili de H_2 , aparatele nu arată nici
o d.d.p. și cu toate acestea electroliza merge;



Prin urmare în soluția sunt
ioni H^+ și H_2 și la formarea
lor curentul electric nu ia parte;

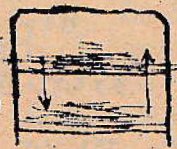
ci el e numai transportat prin mișcarea ioni-
lor de la un electrod la altul.

Conștient de S. Hahnemann se admite că substanța
dizolvată în electrolit se descompune în particule
care înalță transportul curentului electric.

Osmoza și Presiunea osmotică

Să considerăm că avem într-un vas o soluție
de zahăr și punem 1% în apă; apoi adăugăm
cu multă precauție un volum de apă distilată, așa

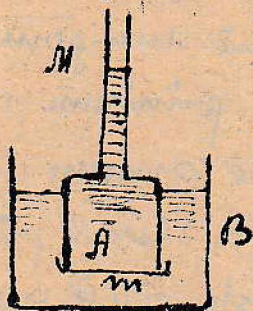
pe că aceste 2 straturi să nu se amestec, rămân
un timp care este în observare ca zaharul se scoto-
ne în jos. După un timp determinat acești con-
tinate de zahar este gata tot, și facut un amestec
perfect și această centrifugă gravitațională, care sa-
haur este mai greu. Acest fenomen este fenomenul
de Smecta. Că să se transporte zaharul în sus
se cheamă o energie și lucru.



necesă pentru impiedica zaharul să
mergă în sus se numește Presi-
une Smectica

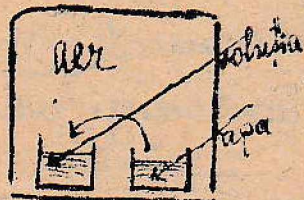
Acest fenomen se poate arăta mai bine astfel:
o soluție de zahar este conținută într-un vas
și, acest vas e format din două suprafețe cu
un sub substrat și la partea inferioară este într-
o membrana organică în. După cum este
un inim vas B, conținând apă, se con-
stata că nivelul lichidului se ridică înălțat în
înălțim. Acest lucru e datorat faptului că apa din
B a pătruns în A prin membrana în. Presiunea

necesară pentru a aduce nivelul apei ca la început
este presiunea osmotică P



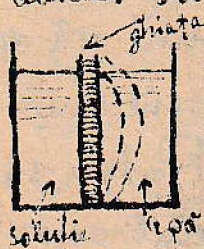
Pentru a măsura presiunea osmotică
trebuie se întrebunțăm o membrană
convenabilă, de ex. cum sunt cele de
origine organică (membrane semi-
permiabile sau active) Putem să
realizăm artificial o membrană

semi-permiabilă: Cufundăm un vas poros con-
ținând o soluție de SO_4Cu în o soluție de ferro-
cianură de Potasiu FeCy K_4 : cele două lichide în-
tâlnindu-se în pora vasului, dar un precipitat
gelatinos de ferocianură de Cupru: FeCy Cu_2 , care
formează un perete semipermeabil, adică care nu
se lasă traversat decât de apă și nu de substanțe
dizolvite. Membranele semi-permiabile pot fi



de diferite feluri: așa de ex.
aerul este membrană semi-per-
miabilă pentru apă și o solu-
ție pusă sub un clopot și în vase

diferențe: apa trece prin aer la soluția. De asemenea gheața poate servi de membrană semi-permeabilă. Fie un vas despărțit în 2 printr-o par-



te de gheață și în care printr-o parte o soluție elia se observă prin faptul că gheața se topește către soluție și se depune către apă, luând for-

ma din figura (permisă)

Membrana celulei este o membrană semi-permeabilă: celula fiind pusă în apă, va pătrunde apă în interiorul și celula se va umfla; dacă pune celula într-o soluție mai concentrată, apă din interior este și celula se contractă; acest fenomen se numește Plasmoliză.

Dacă ambele soluții au aceeași concentrație atunci ele se numesc Izotonice sau Isoosmotice adică au aceeași concentrație și deci aceeași presiune osmotică.

De Vries a arătat că soluțiile izotonice se ia între ele ca greutatea lor moleculare.

Grădă presiunii osmotice se explică încreșterea surii
la mari înălțimi și anume $30^m - 40^m$;
presiunea osmotică în celulele organice se evalu-
ază până la 4-5 atmosfere.

Să vedem care este legătura între presiune-
le osmotice, soluțiile diluate și gaze?

După legea lui Gay-Lussac și Mariotte
avem: $PV = P_0 V_0 (1 + \alpha t)$ (1)

unde α este coeficientul de dilatație a gazelor
perfecte: $\alpha = \frac{1}{273} = 0.00366$

deci:

cu

$$PV = P_0 V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$$

$$PV = \frac{P_0 V_0 T}{273}$$

$$\text{unde } T = 273 + t$$

În alia se scrie $\frac{P_0 V_0}{273}$
înseamnă cu R

fiind constant, P
și deci avem:

$$PV = R.T \dots \dots \dots (2)$$

Luând $P_0 = 1$ atmosferă și $V_0 =$ volumul
molecular avem:

$$V_0 = \frac{m_{\text{moleculară}}}{\text{densitate}}, \text{ în cazul oxigenului}$$

$$\text{muri } V_0 = \frac{32}{1.429} = 22.4$$

deci luând $P_0 = 1$ atmosferă; $V_0 = 22,412$ ^{litre} avem
 pentru R: $R = \frac{1.22,412}{273} = 0,0819$

ducând valoarea lui R în (2), avem:

$$P \cdot V = 0,0819 \cdot T \frac{\text{atmosfere} \cdot \text{litre}}{\text{temp}} \dots (3)$$

Mai punem da valoarea lui PV și astfel: am-
 me însumând: 1 atmosferă = 10^6 grame $13,5 = 1033,3$
 de unde $R = \frac{76 \cdot 13,5 \cdot 22,412}{273} = 84829 \frac{\text{gr} \cdot \text{cm}}{\text{temp}}$

și ducând această valoare lui R în (2)
 avem: $P \cdot V = 84829 \cdot T \frac{\text{gr} \cdot \text{cm}}{\text{temp}} \dots (4)$

sau că să avem în $\frac{\text{calorii}}{\text{temp}}$, punem:

$$\frac{84829}{42600} = 1,98, \text{ unde } 42600 \text{ } \frac{\text{Kgr} \cdot \text{cm}}{\text{temp}} \text{ este}$$

echivalentul mecanic

al caloric; deci: $P \cdot V = 1,98 T \frac{\text{calorii}}{\text{temp}} \dots (5)$

Relațiile (3), (4) și (5) sunt relațiile dintre P,
 și T pentru gaze.

S-au făcut o serie de determinări pentru
 a vedea legătura ce exista între gaze și solide.
 Van't Hoff a făcut de fapt numai niște si-
 mple observațiuni. Pfeffer este acela care a cautat

sa determine presiunea atmosferica experimentala
el a luat aceleasi solutii: 1) cu aceiasi concentra-
tie si la temperaturi diferite 2) la concentra-
tii diferite si la aceiasi temperatura, el a luat
cu o solutie de 1% zahar si a gasit urmatoarele
date:

T°	t°	Presiunea Osmotica	
		gasita	calculata
273°	0°	0,649	0,659
279°,8	6°,8	0,664	0,662
286°,8	13°,8	0,686	0,685
288°,5	15°,6	0,691	0,684

Concentratia concentrata 1%

Daca in adanc exista ne o legatura intre
gaze si solutiile diluate, trebuie ca aceste vale-
rii din tabloul de mai sus sa verifice egalita-
tile de mai inainte, cum greutatea moleculei
a zaharului $C_{12}H_{22}O_{11}$ este 342 si solutia e de
1% adica in 100 cm³ de apa se dizolva 1 gr.
de zahar si se obtine un volum de 100,6 cm³;

$$100,6 \cdot 342 = 34200 \text{ cm}^3 \text{ deci } V_0 = 34,2 \text{ lit}$$

și P_0 luat din tabelu: $P_0 = 0,649$

deci:
$$R = \frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{273} = \frac{0,649 \cdot 342}{273} = \underline{\underline{0,0818}}$$

deci am găsit relația ce și gaze. Din aceste experimente se vede că presiunea osmotică variază cu temperatura, dar nu variază cu disolvanțul, de care este independentă.

Să vedem acum dacă presiunea osmotică variază cu concentrația? Avem:

$$V_0 \cdot C = 1 \text{ de unde: } C = \frac{1}{V}$$

sau $P = \frac{1}{V} \cdot 0,0819 \cdot T$

Pfeffer a făcut determinări păstrând temperatura constantă și variind concentrația și a lucrat la temperatura de $T = 288$ ($t = 15^\circ\text{C}$) și a obținut următoarele valori:

C	Presiunea osmotică	
	Calculată	Găsită
1%	34	0,684
2%	17,8	1,349
4%	8,8	2,667
6%	5,9	3,956

Între valorile calculate și cele găsite sunt numai mici diferențe și astfel se confirmă că presiunea osmotica e proporțională cu concentrația:

$$P = C \cdot 0,0819 \cdot T$$

Există deci o legătură între gaze și soluțiile diluate, ceea ce ne a confirmat experiența.

Soluțiilor diluate se aplică și legea lui Avogadro; această analogia a fost concepută de Harstman la 1881 și de Vant-Hoff. Legea zice: numărul de molecule aflate într'un volum de soluție la temperatura t și presiunea p , e același cu acela l'ar avea când ar fi în stare de vapori, în aceleași condiții de timp. presiunea și volum. Bazat pe aceste fapte Arrhenius fondează teoria disociației electrice. Presiunea osmotica e greu a fi determinată direct și de aceea se ra-determina alte elemente în legătură cu ea; am văzut că presiunea osmotica e direct proporțională cu concentrația C ; dacă într'un volum avem un număr de molecule este o anumită presiune osmotica.

și apoi dacă concentrația crește, va crește și numărul de molecule, deci și presiunea osmotică; lucrul necesar pentru a separa dizolvantul de dizolvat va crește întrucât tensiunea vaporilor scade și deci timp de răcire crește tensiunea vaporilor și mai mică deci avem și creșterea a presiunii osmotice.

Dacă punctul de fierbere pentru apă este P_0 când introducem o moleculă de HCl este P_1 și avem: $P_1 - P_0 = R \cdot f$ mică ridicarea punctului de fierbere (diferența între punctele de fierbere ale dizolvantului și a dizolului). Această ridicare a punctului de fierbere este proporțională cu presiunea osmotică și cu un factor constant K : $P_{f.o.} = K \cdot P_o$. De asemenea punctul de congelare descrește când numărul de molecule crește: la apă punctul de congelare e 0 , dacă însă introducem o moleculă de $AlCl_3$ punctul de congelare scade. Presiunea osmotică este proporțională cu scăderea punctului de congelare: $P = S_c \cdot K''$

Odată ce din considerații teoretice s'au vădit acestea, s'a căutat să se determine presiunile osmotice

bazat pe aceste considerații. Acestea sunt legile lui Raoult. Să vedem ce legătură există între scăderea punctului de congelare și presiunea osmotică; dacă însemnăm cu d punctul de congelare a soluției și cu d_0 punctul de congelare a dizolvanțului și cum $d < d_0$, avem:

$$d_0 - d = K \cdot n$$

n fiind numărul de molecule al substanței dizolvate; pentru $n=1$, K = scăderea punctului de congelare molecular; n este $n = \frac{\text{greutatea substanței}}{\text{greutatea moleculară}} = \frac{g}{m}$

Factorul K (care depinde de solvant

fiind constant pentru același solvant: apă, cloroform etc.) a fost determinat de Raoult-Hoff și are următorul:

$$K = \frac{T^2 R}{100 W}$$

unde W este căldura de topire a 100 cm³

$$\text{de dizolvanț, sau } K = \frac{2 T^2}{100 W} = 0,02 \frac{T^2}{W}$$

pentru apă $W = 80$ calorii

(căldură notundă) și K va fi în acest caz:

$$K = \frac{0,02 \cdot 273^2}{80} = 18,5 \text{ (din caloriile)}$$

determinat practic este:

- 48 -

$$K = 18,4$$

K este o constantă pentru apă alata timp cât are dizolvată o substanță organică, ex. zahăr, ciară. S'a observat ca ocazia determinărilor făcute, că atunci când în soluție sunt săruri, baze sau acizi, nu mai există legătură între scoborârea punctului de congelare și $K \cdot n$; în acest caz avem relația:

$$d - d_0 = K \cdot i \cdot n$$

unde: $i = \frac{\text{presiunea osmotica gasita}}{\text{" " calculata}} \rightarrow$ tinde la 2

Din cauza că la

scoborârea punctului de congelare s'au observat variații, acestea au necesitat introducerea factorului i , care variază astfel:

pentru săruri de forma Metal Cl $\rightarrow i$ tinde la 2

" " " " $\text{Ca Cl}_2 \rightarrow$ " " 3

" " " " $\text{FeCl}_3 \rightarrow$ " " 4

" " " " $\text{FeCl}_4 \rightarrow$ " " 5

În soluții având de ex. Cl_2 , nu e numai o singură moleculă, ci avem 2 descompuse în Cl și H; de asemenea la Ca Cl_2 , avem 3 molecule, etc.

- 49 -

Am văzut că

$$P \cdot V = R \cdot T$$

sau:

$$P \cdot V = 84829 \cdot T \frac{\text{cm. gr}}{\text{temp}}$$

$$P \cdot V = 0,0819 \cdot T \frac{\text{atm. ccm}}{\text{temp}}$$

$$P \cdot V = 1,99 T \frac{\text{calorii}}{\text{temp}}$$

sau general:

$$P = \frac{1}{V} \cdot R \cdot T$$

și punând $\frac{1}{V} = C = \text{concentrația}$, avem:

$$P = C \cdot R \cdot T$$

deci presiunea este proporțională cu concentrația, temperatura și constanta R. Din determinările presiunilor osmotice (făcute de Pfeffer cu soluții de zahăr de diferite concentrații și la diferite temperaturi) Vant-Hoff a stabilit aceeași relație ce aplică la soluții diluate ca și la gaze; Northman înca de la 1891 arată că soluțiile diluate se comportă ca și volume egale de gaze. Vant-Hoff a aplicat soluțiilor diluate legea lui Avogadro. Soluțiile diluate de același volum și la aceeași temperatură și presiunea osmotica (adică cele ce sunt izosmotice sau izotonice) au același număr de molecule, cu alte cuvinte dacă am avea 2 volume

egale de gaze și de soluții foarte diluate, ce ar fi la aceeași presiune și temperatură, au același număr de molecule.

Să căutăm să se determine presiunea osmotică și legătura ei cu starea moleculelor în soluție; când într-o soluție am avea o substanță dizolvată tensiunea vaporilor soluției scade și însemnând cu P' tensiunea vaporilor soluției, avem:

$$P' < P$$

și deci scăderea de tensiune va fi

$$P - P'$$

iar scăderea relativă a tensiunii vaporilor e:

$$\frac{P - P'}{P} = \frac{1}{n}$$

Când 1 gram-moleculă a unei substanțe nerolatile e dizolvată în grame-molecule solvent. Deci când într-un lichid se dizolvă o substanță, tensiunea vaporilor scade cu cât concentrația soluției e mai mare; și dacă tensiunea vaporilor soluției scade, pentru a putea separa dizolvan-

tul de dizolvat trebuie că punctul de fierbere să crească; deci punctul de fierbere a soluției crește cu cantitatea de substanță dizolvată.

Acelas lucru se întâmplă și la congelare: când vom să separăm substanța dizolvată de dizolvant, temperatura de congelare e mai mică; de ex. temperatura de congelare a apei e 0° și a unei soluții de ClNa în apă e mai mică.

Prin urmare în general punctul de fierbere se ridică și punctul de congelare se coboară cu cât cantitatea de substanță dizolvată (numărul de molecule dizolvate) e mai mare într-o anumită cantitate de dizolvant; și De Vries (1884) că soluții ce izosmotice au acelaș punct de fierbere și de congelare.

Dacă însermăm cu R_f ridicarea punctului de fierbere, avem:

$$R_f = R_k$$

n fiind numărul de molecule în 100 gr. dizolvant
acelaș lucru dacă însermăm cu S_c coborârea punct.

la congelare, avem

$$S_c = R' \cdot n$$

n fiind egal $n = \frac{\text{greutatea substantei}}{\text{moleculare}} = \frac{Gr}{m}$

Pentru a defini pe R' , facem $n = 1$

$$R_f = R'$$

adci R' este ridicarea punctului de fierbere molecular
tot așa $S_c = R'$

R' este scăderea punctului de congelare molecular.

R și R' sunt niște constante ce se pot determina
experimental; se lucrează mai ușor cu reletia:

$$S_c = R \cdot n = R' \frac{Gr}{Gr}$$

Dacă cunoaștem pe m , Gr și S_c , putem afla pe R'
experimental.

De exemplu la apă $R' = 18,4$

De alta parte Van't-Hoff a arătat că factorul
 R' depinde de T și de căldura de topire a 1 gr
solvent în calorii și a dat formula:

$$R' = \frac{RT^2}{100W}$$

W fiind căldura de topire a 1 gr, solvent,

avem:

$$H' = \frac{0,02 T^2}{W}$$

în cazul apei W fiind egal cu 29,9 (sau aprox. 30)

$$H' \text{ este egal cu: } H' = \frac{0,02 \cdot 273^2}{30} = 12,5$$

Astfel s'a determinat pentru congelare:



De asemenea constantele H' (ridicarea punctului de fierbere molecular) sunt:

apa 5,2

Alch 1,5

Ether 21,1

Cloroform 35,6

Acid acetic glacial 25,3.

În determinarea greutateii molecule ca și în determinarea lui n se găsește (când substanțele dizolvate sunt acizi, baze) valori ce nu corespund cu cele la care ne așteptăm, aceste valori variază, așa

că nu mai putem scrie:

$$S_c = k' \cdot n$$

ci trebuie introdus un factor i :

$$S_c = k' \cdot i \cdot n$$

acest factor lîndu-se spre numere întregi; avem

$$(1) \quad i = \frac{S_c}{k' \cdot n} = \frac{S_c(\text{găsit})}{S_c(\text{calculat})} = \frac{R_f(\text{găsit})}{R_f(\text{calculat})} = \frac{P_{\text{osmot. găsită}}}{P_{\text{osmot. calculată}}}$$

Aceste indicații de puncte de fierbere, cât și solubilitățile punctelor de congelare sînt proporționale cu presiunea osmotică; de aceea și i este proporțional cu raportul presiunilor osmotice, cum se vede în relația (1)

Ne scriem de relația:

$$S_c = k' \cdot n$$

atata timp cât în solvent există un corp organic, ce nu se poate descompune în părți mai mici (de ex. zaharul în apă). De îndată ce solventul conține un corp ce se poate descompune în părți mai mici (de ex. săruri, săruri organice, acizi, baze) atunci relația (2) nu mai corespunde și se introduce

factorul i :

$$Sc = R i n \dots \dots \dots (3)$$

acest factor i tinde către 2, 3, 4, adică către numere întregi. S-au făcut determinări experimentale pentru soluții ce nu se pot împărți și altele ce se pot împărți în particulele mai mici; așa s-a determinat pentru o soluție de zahar de trestie ($C_{12}H_{22}O_{11}$) cu greutatea atomică 342 și pentru o soluție de CH de greutate atomică 14,5:

Soluția de zahar $m=342$ Soluția CH $m=14,5$						
n calculat	n găsit	Sc	n calculat	n găsit	Sc	L
0,00422	0,00422	0,0141° C.	0,01165	0,02196	0,4007	1,88
0,00300	0,00301	0,0105°	0,00256	0,00549	0,1002	1,92
0,00277	0,00288	0,0161°	0,00049	0,00098	0,018	2

Dacă introducem valoarea lui Sc și vom determina greutatea moleculară m , o găsim de 2 ori mai mare (la CH); dacă însă plecăm de la calculatoarea greutății găsim pentru Sc o valoare de

miciș. Acest lucru se întâmplă totdeauna când
când substanța dizolvată este ionică. Metal sau
un Halogen care care: de ex. Metal (M) (Cl)
acei e susceptibil a se descompune în două părți: în
anioni și cationi și din cauza aceasta $i = 2$

Pe așa dădă un area produse de forma: $BaCl_2$



în acest caz $i = 3$; dacă am substanțe de forma:



i va fi egal cu 5 etc.

Este interesant să se afle legătura ce există între
factorul i și numărul de molecule din soluție,
caci găsim mai multe molecule decât ne așteptăm,
pentru aceasta să facem următoare supozitii;
intr-o soluție dată ar fi un număr de molecu-
le (de ex 100) și din ele o parte (de ex. 70) s'ar
dizolva, adică s'ar desface în altele mai mici,
atunci raportul

$$\frac{70}{100} = x$$

se numește Gradul de disociație: adică raportul

dintre numărul de molecule ~~la~~ dissociat (70) și cel inițial (100) Factorul i este raportul între numărul de molecule din soluție și cel inițial:

$$i = \frac{\text{Numărul de molecule din soluție}}{\text{Numărul de molecule inițial}}$$

L fiind gradul de disociare și dacă un număr de molecule (de ex 70) se disociază fiecare în n molecule (în cazul $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$ și deci $n=2$), numărul de molecule dissociate este:

$$100 \cdot n \cdot L$$

iar numărul moleculelor nedisociate va fi:

$$100 - 100nL$$

și deci numărul total de molecule ce sunt în soluție va fi:

$$100 - 100nL + 100nL \dots \dots \dots (4)$$

și făcând raportul între numărul de molecule (4) din soluție și numărul de molecule inițiale (de ex. 100) găsim:

$$i = \frac{100 - 100nL + 100nL}{100}$$

sau:

$$i = 1 - nL + nL$$

$$i - 1 = nL - nL$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \dots \dots \dots (5)$$

relația (5) ne dă gradul de disociație la care ne putem aștepta. În cazul CLK, $i \rightarrow 2$, $n=2$ și deci $\alpha_{im}(5)$ $\rightarrow 1$; deci suntem în cazul când disociația e completă.

Pentru factorul i avem o mulțime de cazuri de al determina, cea ce se vede din relația (1):

$$i = \frac{Sc(\text{gasit})}{Sc(\text{calculat})} = \frac{R_c(\text{gasit})}{R_f(\text{calculat})} = \frac{P_{\text{osm}}(\text{gasit})}{P_{\text{osm}}(\text{calculat})}$$

din (5) avem valoarea lui L :

$$L = \frac{i-1}{2-1} \cdot \frac{R_f(\text{gasit}) - R_f(\text{calculat})}{R_f(\text{calculat})} = \frac{P_o(\text{gasit}) - P_o(\text{calculat})}{(2-1) P_o(\text{calculat})} = \frac{\Delta r}{100} \quad (6)$$

Pentru acest grad de disociație L avem o altă posibilitate de al determina și cu ajutorul curentului electric:

din legea lui Ohm știm că conductibilitatea e inversul Rezistenței: $C = \frac{1}{W}$

împărțind conductibilitatea C prin greutatea moleculară m , avem Conductibilitatea moleculară:

$$\frac{C}{m} = \Delta r (\text{într-un volum})$$

Așadar un electrolit ce are o rezistență W , inversa sa (ca mai sus) va fi. Conductibilitatea electrolitului și

și conductibilitatea raportată la greutatea moleculară pe cm² este Λ_r :

$$\Lambda_r = K \cdot L$$

Λ_r fiind conductibilitatea moleculară; deci conductibilitatea Λ_r este funcție de gradul de disociare; presupunând ca $L=1$, adică toată substanța să se disocieze complet, Λ_r va fi cel mai mare și avem:

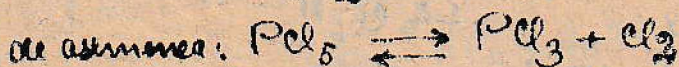
$$\Lambda_{\infty} = K$$

de unde
$$L = \frac{\Lambda_r}{\Lambda_{\infty}}$$

Datele găsite experimental pentru n în cazul disocierii, i fiind determinat cu ajutorul presiunilor osmotice, a congelării și a conductibilității au condus la tabelul de mai jos: din el se vede că datele confirmă teoria, căci într-o soluție substanțele formate din ioni se disociază și i tinde către 2, 3, 4 ... numere întregi. Sulfazi au o disociere mai mică, de asemenea fura-
-ciarurile:

Substanța	n	$C = \frac{1}{V}$	c gasit		
			Plasmoliz	Scoterea pe de congelare	Conducibilit.
Zaharuri	0	0,3	1	1,08	nedetermin.
HCl	2	0,14	1,81	1,93	1,86
LiCl	2	0,13	1,92	1,94	1,84
SO ₄ H ₂	2	0,28	1,25	1,20	1,20
NH ₄ Cl	3	0,18	2,48	2,47	2,46
SO ₂	3	0,18	2,69	2,52	2,54
C ₆ H ₆	5	0,35	5,09	nedetermin.	3,07

Rămâne deci bine stabilit că substanțele care sunt sub formă de săruri, gaze sau acizi în soluție, se împart în o multime de particule, la fel se petrec lucrurile și la gaze, de exemplu NH₄Cl și SO₄H₂ în stare de vapori se prezintă sub formă:



La aceste substanțe, ce în stare gazoasă se prezintă

astfel, se poate afla bine greutatea moleculară, decât dubla celei așteptate: prezintă acei anomalii.
Gazele ce se prezintă în această stare se zic dissociate. Prin analogie se zice că și soluțiile sunt în stare de dissociație. Din faptul experimental că presiunile osmotice, punctele de fierbere și de congelare se modifică, conchide Arrhenius la 1887 că substanțele dizolvite (ca baze, acizii sau săruri) sunt dissociate în ioni și aceasta înlesnește trecerea curentului electric cu mai mare ușurință în electrolit; în urma cercetărilor lui Kohlrausch, Hittorf și Van't-Hoff, ionii sunt deosebiți de atomul chimic; astfel ionul Cl^- are anumite proprietăți, care sunt altele decât ale atomului Cl .
Cel dintâi care a căutat să facă o asemenea înțelegere între atomii și electricitatea fost Helmholtz: el numește cantitatea de electricitate ce poartă și electrică unui atom sau grup monovalent electron și anume înseamnă:

+ sau " sau $\oplus$ electronul pozitiv
- " " " $\ominus$ " negativ

electronii se pot combina cu atomii chimici și dau
ioni de exemplu: $\text{Cl} + \ominus \longrightarrow \text{Cl}^-$
 $\text{H} + \oplus \longrightarrow \text{H}^+$

Când 2 electronii $\oplus$ și $\ominus$ se întâlnesc atunci se ne-
utralizează, dând un neutron

Deosebirea ce există între atomii chimici și ioni
se arată astfel: atomul se scrie Cl , pe când ionul
se scrie Cl^- , apoi H^+ înseamnă 96540 Coulombi, indică
deci electricitatea necesară pentru a deplaja 1 echivalent
de H ; când avem ioni și atomi, ei sunt deosebiți și
ce să căpătăm din ion atomul chimic trebuie a chelt-
uii o cantitate de energie, care e curentul electric,
e d. d. p. dintre electrod și electrolit, în acesta constă electro-
liza. Formarea ionilor compleși.

Atomii și radicalii formează ioni; stăm că H și
metalele merg la polul (-), iar nestruile acide și O
merg la pol. (+) Dacă avem o cyanură oarecare, de exam-
plu: CyHg și i-am face electroliza, trebuie să ne așteptăm că:



Într-unul este metal și celalt nest acid. Dacă facem

Electroliza ei însă într-un exces de cianură de potasiu (CyK) avem ioni complexi:

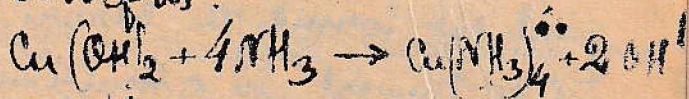


deci iată un anion complex, ce se duce la polul (+) în loc de (-). Altfel lucrul se întâmplă la toate metalele ce dau săruri complexe; de exemplu: cloroplatinatul de Natriu:



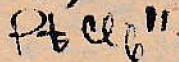
unde PtCl_6 este un anion complex.

De asemenea putem avea și cationi complexi: de exemplu peste $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se pune o cantitate mare de amoniac se obține un compus:



$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ fiind un cation complex

Caracteristica acestor ioni complexi este că în soluție nu numai diluată prezența lor nu se poate afla cu reactivii cunoscuți; de exemplu având anionul complex:



S'ar crede Na_2Hg cu Cl ar da clorura corespunzătoare; analitic ar trebui să avem ClHg ; în soluția

concentrată se produce înră: iar dacă soluția e foarte diluată se poate afla Clorul cu soluția de Hg_2Cl_2 , dând Hg_2Cl_2

Emigrarea ionilor (Transportul ionilor)

Știm că prin acțiunea curentului electric asupra unui electrolit se degază și se depune o substanță la un pol și la celalt pol altă, de exemplu în cazul SO_4H_2 se degază H_2 la polul(-) și O la pol(+); de asemenea în cazul ClNa se știe că



sub acțiunea curentului electric se produce o depunere sau separare de elemente, de Cl la (+) și Na (respectiv H din formarea NaOH) la (-).

Dupa legea lui Faraday se știe că greutatea moleculară a ionilor depuși (divizată cu valența) la cei doi electrozi, corespunde la o cantitate de electricitate de 96540 Coulombi. Coulombul fiind cantitatea de electricitate ce se poate întreține timp nedeterminat $\frac{1}{118}$ mgr. de Ag , dacă vom a separa greutatea atomică a Ag , vom avea

107.9 gr a cantitate de electricitate ne trebuie?
 Ya fi: $x = \frac{107.9 \text{ gr}}{1,118 \text{ mg}} = 96540 \text{ coulombi}$

atunci $F = 96540 \text{ coulombi}$ se numește Farad
 și anume acei cantitatea de electricitate necesară
 ră separării greutatei atomice dintr-un element
 monovalent. De asemenea 1 Farad e cantitatea
 de electricitate necesară pentru a depune
 31.56 gr Cu sau 63.12 gr Cu.

Se știe că substanța într-un electrolit e dissociată
 în ioni și cum se mișcă acești ioni: Cu viteză
 egale sau cu viteză diferite? Din faptul că
 după legile lui Faraday se separă în timpuri
 egale cantități egale și proporționale cu greu-
 tățile atomice la valențe echivalente electro-ki-
 micii), s'a putut vede că ioni se mișcă cu
 aceeași viteză. Dar ioni gasindu se în soluție,
 în mișcarea lor întâmpina din partea electrolitului
 o rezistență, cu atât mai mare cu
 cât constituția ionilor și greutatea lor molecula

lară va fi mai mare, dacă am putea admi-
te prin imposibil că ex. II ar putea avea
aceasi constituție ca Cl, rezistența încreștă
ar fi aceeași și deci vitezele lor aceleași; dar
având cationi ca H^+ , Na^+ , NH_4^+ , $C_6H_5NH_4^+$ cu con-
stituții diferite și rezistențele întâmpinate
diferite numește că și vitezele lor trebuie să
fie diferite; de asemenea și ioni: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-}
având constituții și volume diferite, se mișcă
cu viteze diferite spre poli, sub acțiunea cu-
rentului electric.

Dăm pentru această 2 explicații:

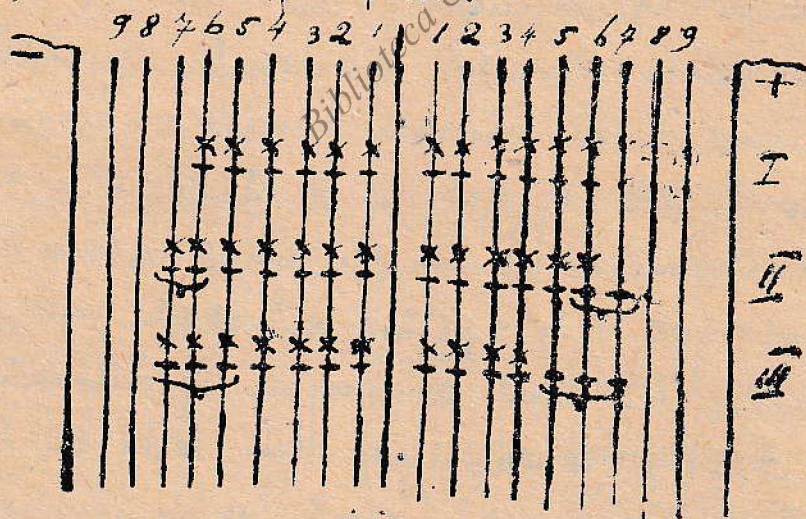
I) grafic, II) teoretic

I) Explicația grafică. Fie un vas de electroliză
cu 2 electrozi de Pt perfect paraleli și vom se
face electroliză; în interiorul electrolitului va fi
o suprafață centrală egal departată de electrozi
și prin secțiune vor trece anioni la (+) și
cationi la (-). Să presupunem paralele
cu planul central, diferite straturi egal

- 67 -

distanțate și că în fiecare stat s'ar găsi câte
un neutron, adică concentrația ar fi identică
și egală cu cea cu care începusem electroliza.
Presupunem ca sub acțiunea curentului elec
încep să miște ioni și să vedem în cazul că
ioni s'ar mișca cu aceiași viteză dacă concent
ția ar fi aceiași și dacă substanțele degajate um
să lege lui Faraday. Facem două supoziții

- 1) Presupunem că viteză ar fi aceiași
- 2) Vitezele ar fi diferite.



1) Dacă viteză ioni ar fi aceiași și considerăm
se ei de forma x că tind să se ducă la polul

(-) deplasându-se cu un strat și anioni (+) se deplasează spre polul (-) ci o aceeași viteză și din planurile 6 ajuns în 5 avem și aici un strat central cu concentrația neschimbate și la margine câte 2 ioni $(-), (+)$ ce se descearcă și se degaja aceeași cantitate de Cl și H, dacă am fi avut în soluție ClH, în interior soluția a rămas neschimbată analiză arată concentrația neschimbată) într'un spațiu dat.

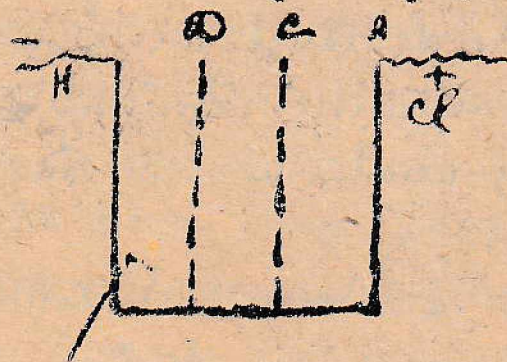
2) Dacă viteza ionilor este diferită, de ex cationii sar mișcă de 2 ori mai repede ca ionii, deci primii sar deplasa cu 2 strate de la 6 la 8, cei din urmă numai cu unul de la 6 la 5, avem și aici un spațiu central cu aceeași concentrație, în acest caz avem 3 echivalenți la (+) și 3 la (-); corespunde deci legii lui Faraday, arătând aceeași echivalență ce se descearcă la (+) și la (-). De ex dacă avem ClH se degaja 3H și 3Cl. Din cele de mai sus se vede că nu e numai deosebit necesar ca ioni să se miște cu aceeași

ritera pentru a satisface legea lui Faraday

2 Explicatia teoretică. Să vedem cum se prezintă teoretic acest fapt al mișcării ionilor într-un electrolit, explicația a fost dată de Leblanc astfel: fie un vas electrolitic cu A și B ca electrozi de Pt, presupunem că vasele electrolitice a fost despartit prin 2 plane perpendiculare pe bază (și paralele cu electrozii) în 3 volume egale. Sica în acest vas ar fi 30 molecule de ClH, ca să avem 30 molecule echivalente sau în neutate

$$30 \cdot 36.5 = \text{greutatea ClH}$$

Ne imaginăm aici un factor exterior fiecare din vase să avem 10 echivalente de ClH, cum se vede în figură; electrozii A și B sunt de Pt. Să presupunem că amândoi ionii



sor mișcă cu aceeași viteză și că au trecut prin soluție 1 farad = 96540 Coulombi. se degaja un echivalent

de H la (-) și un echivalent de Q la (+) și intrucât
am avut la început în zonele $AC^{(+)}$ și $BD^{(-)}$ câte 10
echivalenți, acum simetria va fi modificată, în spați-
ul BD, H încercând cu $\frac{1}{2}$ forat se duce la (-) și Cl
încercat cu $\frac{1}{2}$ forat se duce la polul (+) și deci ne
rămâne în BD $9\frac{1}{2}$ echivalenți de Cl H, în spațiul AC
nu s'a produs nici un deranjament (adică avem
tot 10 echivalenți) în spațiul AC, H încercat cu $\frac{1}{2}$
forat se duce la polul (-) și Cl încercat cu $\frac{1}{2}$ forat
se duce la polul (+) și ne rămâne în spațiul AC
(ce și în spațiul BD) $9\frac{1}{2}$ echivalenți de Cl H. Deci în
definitiv se degaja la polul (+) un echivalent de Cl
și la (-) un echivalent H; și în spațiul central
a rămas neschimbat din punct de vedere a
concentrației, iar spațiile de lângă electrozi
și au modificat concentrațiile rămânând
însă egale între ele; această în cazul când
vitezele au fost egale

Acum se presupunem ca vitezele au fi diferi-
te și anume ca H s'ar mișca de 5 ori

mai repede de Cl: ne scriem de aceeaș dispo-
ziție cu 30 molecule de ClH împărțite în 3 strate;
trezând curentul de 1 farad se va degaja (după
Faray) 1 echivalent Cl la polul (+); 1 echivalent
H la (-), dacă H va merge de 5 ori mai repede
ca Cl, porțiunile ce transport vor fi de $\frac{5}{6}$ H și
 $\frac{1}{6}$ Cl; $\frac{5}{6}$ H din AC trece prin BD spre catod
și se descarcă și am ați în BD $10\frac{5}{6}$ H și
când trece un farad trebuie să se degaje la (-)
un H (echivalent) ne rămâne $9\frac{1}{6}$ H în BD, în
aceas timp $\frac{1}{6}$ Cl din BD pleacă spre (+) unde
se va descarca, rămânând deci în BD $9\frac{1}{6}$ Cl
și $9\frac{1}{6}$ H, adică $9\frac{1}{6}$ ClH; Să vedem ce se petrece
în AC; la (+) avem la început 10 echivalenți ClH, adică
10 echivalenți Cl și 10 echivalenți H, acum vom găsi
 $10\frac{1}{6}$ Cl și prin trecerea unui farad, 1 echivalent Cl
se degajă, rămânând $9\frac{1}{6}$ Cl; dar știu că $\frac{5}{6}$ H a plecat
spre BD, deci au rămas $9\frac{1}{6}$ H care cu $9\frac{1}{6}$ Cl, ne dă $9\frac{1}{6}$ ClH
(echivalent AC) În aceste suporții deci cantitatea de
substanță degajată este aceeași și amare

echivalent de H și un echivalent de Cl și legea lui Faraday este perfect satisfăcută, din noua modificare în cazul vitezelor diferite e că concentrația la cei doi poli este diferită. Gata pierderile de concentrație sunt în legătură cu înălțala ionilor, de exemplu dacă facem raportul pierderii la anod la pierderea la catod și însemnând C n părțile de gram echivalent duse de la catod la anod

și cu $1-n$ părțile duse de la anod la catod, avem:

$$\frac{\text{Pierdere la catod}}{\text{Pierd la anod}} = \frac{n}{1-n} = \frac{fA}{kH}$$

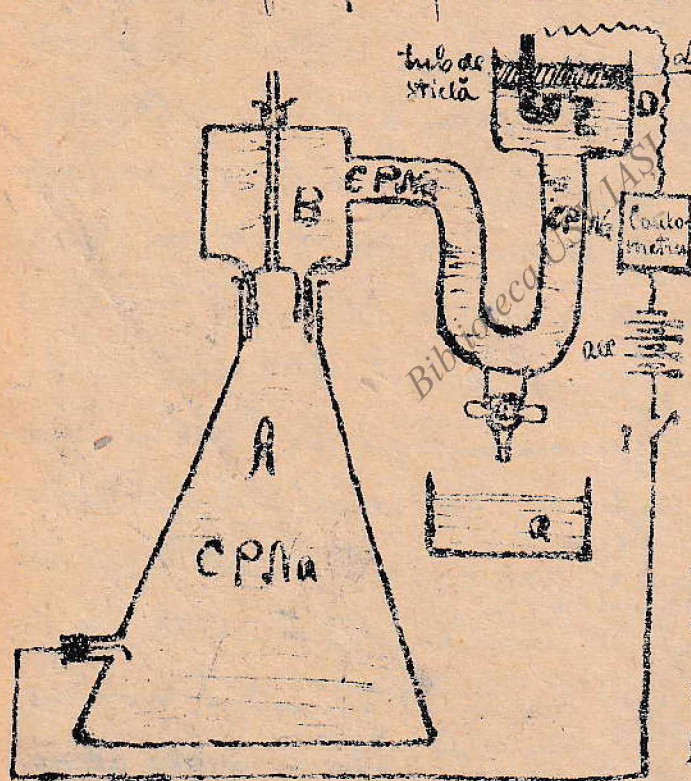
Adică pierderile sau schimbările de concentrație de la anod și catod sunt invers proporționale cu vitezele de emigrare, însemnând k înălțala de emigrare la anod și k înălțala de emigrare la catod.

Acest lucru se poate arăta experimental și anume analitic, găsim că numerile de transport corespunzătoare vitezelor de emigrare a ionilor. Aceste determinări au fost făcute de Hittorf și apoi Yahn și alții lui: Dispozitivul aparatelor pentru determinarea

numerele de transport trebuie să permită să avem
un strat central care să nu se fie modificat de
electroliză; vom corecta stratele dela (+) și (-)
și după concentrațiile lui vom determina nume-
rile de transport. În astfel de aparat întrebuintat
de "Jahn" e compus în felul următor: em vas de stic-
la A cu un tub lateral unde se poate introduce electro-
dul (+) solubil din Cd sau Zn amalgamat spre a nu
se degaja gaze care ar produce schimbări de concentrații
și este astfel dispus pentru a putea fi cântărit, așa
înaintea de experiență. În acest vas se introduce
un alt vas B ce se suprapune bine în vasul A.
Acest vas B se continuă pe la partea superioară
cu o prelungire în forma U cum se vede în
figura; În D avem un dop de cauciuc prin care
introducăm un tub cu Hg și care e electrodul ne-
gativ (-) După ce s-a cântărit vasul A pot începe
na cu încetul se introduce electrolitul în A și
apoi ca nivelul în D să fie puțin mai sus decât
nivelul tubului E. Putem găsi numerele de transp.

- 74 -

a electrolitului; prin B se introduce un inhibitor
H se poate face separarea între vasele A și B după
un timp care are de electroliză; electrodul din C
și D se poate goli cu ajutorul unui robinet și electro-
litul din B astfel obținut e acela din spațiul central;
acesta este dispozitivul pentru a avea cele 3 părți



de electrolit
Jahm pentru a de-
termina numărul
de transport al Cl^-
(anionului) în solu-
ția de sodiu face o
soluție de ClNa
asa că în 100 gram
electrolit are
0.8813 gr. de
 ClNa ; face electro-
liza urmând

un circuit un Coulombmetru, aparat se deter-
mină a măsura cantitatea de electricitate

-55-

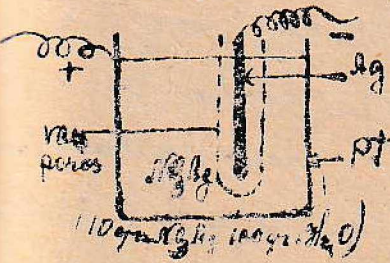
și care e format dintr'un creuset de platină
 ce servește de pol (+) și prin acesta un vas
 poros prin care pătrunde un fir de Hg ce este
 polul (-); iar în vas avem o soluția de NO_3Hg
 în proporția: 100 gr H_2O la 10 gr NO_3Hg adică
 10%; trecând curentul electric Hg se depune pe fir
 și cântărându-l înainte și după experimente se constă-
 te cât Hg s'a depus; această cantitate împărțită
 cu 1,108 mg² Hg ne dă numărul de coulombi ce
 au trecut: Yahn a găsit depus pe fir 0,4125 gr
 Hg. La această cantitate de Hg corespunde o canti-
 tate de Clor se știe că dacă la:

$$\begin{array}{rcl} 107,9 & \dots\dots\dots & 0,4125 \text{ gr} \\ 35,5 & \dots\dots\dots & x \end{array}$$

$$x = 0,1355 \text{ gr. Cl}$$

După această seceră închizati
 rul H și dau drumul lichidului
 central în vasul a; se cântărește

de asemenea vasul anodic (arend că arend un amalgam
 de Ca sau Zn adică un anod solub.); vasul H cântărește



718.96 gr. după electroliză s'a determinat analitic
concentrația lichidului central și s'întors a căut dusei
electroliză 0,2810 gr NaCl în 100 gr solut deci
nu s'a modificat concentrația în mediu central
și astfel experiența confirmă teoria.

Se analizează acum conținutul de la anod (soluție)
și s'a căut, înainte de experiența arec în total
0,90675 gr Cl, iar după electroliză 0,98835 gr
Cl deci în anod s'au căut: 0,08160 gr Cl din ele-
ctrolit. Dacă toate electricitatea cantitatea ar fi
servit a depune numai Clor, ar fi trebuit ca acest
curent ar depune 0,4125 gr Ag să depune 0,1355 gr Cl

Dacă Cl are numărul de transport 1, trebuie
să găsim 0,1355 gr Cl cum însă am găsit
transport numai 0,08160 atunci raportul

$$\frac{0,08160 \text{ gr Cl}}{0,1355 \text{ gr Cl}} = \boxed{0,603}$$

ne dă numă-
rul de transport

al clorului, și deci pentru Na va fi diferența la unitate
 $1 - 0,603 = 0,397$ adică cantitatea

- 77 -

către Na și Cl° în raportul 0.397 ca 0.603

Exemplu pentru determinarea numărului de transport al cationului. În acelaș vas ca și în experimente precedente, se face electroliza unei soluții de 4% NO_3Hg la o temperatură de $18^{\circ} 4\text{C}$ și cu electrolizator de Hg . După ce s'a făcut electroliza să cântărește cantitatea de Hg de la polul (-); în acest caz având o soluție de NO_3Hg nu mai avem nevoie de Coulombtrus; se scoate electrodul de $\text{Hg}(-)$ și se cântărește găsându-se 0,3208 gr Hg . Cantitatea depusă la polul (+) în timpul electrolizei. Se face analiza la volume egale din Kattelist și se determină cantitatea de Hg înainte și după electroliză:

înainte de electroliză s'a găsit 1.9605 gr HgCl

și deoă " " 1,7358 gr " "

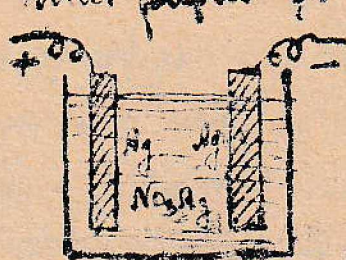
adică s'a pierdut 0,2247 gr ClHg , cea ce corespunde

la: 0.1691 gr Hg (Hg fiind determinat cu HgCl). Dacă nu fi

intervent nici o mișcare de ioni, ar fi trebuit să luăm

din Kattelist cantitatea de Hg depusă la polul (-), adică:

0,3208 gr. Hg. dar de fapt lipsește
mai puțin și din Katolit a fost luat 0,1691 gr. Hg



a fost adus de la polul (+)
Determinarea numerelor de trans-
port. Dacă toată cantitatea de Hg
depusă (0,3208 gr) ar fi fost adusă la

polul (+) înseamnă ca anionul NO_3^- n'a luat parte
la electroliza și deci numărul de transport ar fi fost
egal cu 1. Cum însă a fost adusă numai cantitatea
0,1517 atunci numărul de transport este:

$$\frac{0,1517}{0,3208} = 0,473 \text{ numărul de transport al Hg}$$

iar pentru NO_3^- numărul

$$\text{de transport va fi: } 1 - n = 1 - 0,473 = 0,527$$

În linii generale am văzut ca dacă înseamnă cu
n fracțiunea unei gr echivalent de anion ce vine de
la Katod și dacă înseamnă cu l_A întregul de emigra-
re a ionilor; și cu l_K întregul de emigrare a
cationilor, avem:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{l_A}{l_K} = \frac{\text{Pierderi la catod}}{\text{Pierderi la anod}}$$

$$\text{unde: } n = \frac{l_A}{l_K + l_A} \text{ și } 1-n = \frac{l_K}{l_K + l_A}$$

La ioni cu mai multe valente atunci ex: $BaCl_2$
 raportul $\frac{n}{1-n}$ e între $2Cl'$ la Ba' sau Cl' la $\frac{Ba'}{2}$
 sau făcut o serie de determinări pentru a vedea
 legăturile ce există între concentrație, temperatură
 substanțele în studiu, etc. și numărilor de transport
 Indicii de transport al ioniilor

În p. name concentrat la studiu	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	1.5	2	3	5	7	10
$H \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Br \end{array} \right\}$	0.503	0.502	0.505	0.504	0.509	0.512	0.514	0.517	0.506	0.516	-	-	-
NH_4Cl	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-
$NH_4 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Br \end{array} \right\}$	0.604	0.603	0.604	0.604	0.60	0.602	0.603	-	-	0.606	-	-	-
HCl	0.166	0.165	0.164	0.164	0.172	0.173	0.173	-	-	0.160	-	-	-
$AgNO_3$	0.528	0.528	0.528	0.528	0.527	0.529	0.527	0.525	-	-	-	-	-
HNO_3	0.170	0.170	0.170	0.170	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$NaOH$	-	-	0.502	0.502	0.502	0.502	0.505	-	-	-	-	-	-
H_2SO_4	-	-	-	-	-	0.170	0.171	-	-	0.170	-	-	-
$CuSO_4$	-	0.602	0.606	0.606	0.607	0.607	-	-	-	-	-	-	-

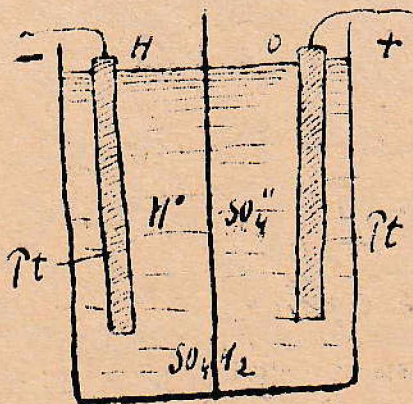
Din acest tabelon se vede că numărul anionii Cl , Br ,
T are acelaș număr de transport în combinație
 cu H și NH_4 și ritărea lor e cea mai mică în aceste
 combinații cu (NH_4 și H) din contra în combinația cu
 Na ritărele cresc. Hidrogenul are cel mai mare nu-
 măr de transport, deci dintre cationi cel ce se
 mișcă mai repede e H apoi rin H și NH_4 . Acelaș
 lucru pentru anionii NO_3 din NO_3H și NO_3Ag , cei
 așei constituie acelaș grup se vor mișca cu vite-
 ze diferite și anume după natura substanței
 cu care sunt legați, deci numerele de transport
 sunt în funcție de natura substanței și anume
 cresc cu concentrația; dintre toți anioni numai
 OH^- are numărul cel mai mare. Pentru stabilit
 ate că la diluții f. mari aceste numere
 mai depind și de temperatură.
 Beim a făcut determinări de numere
 de transport pentru Cl Na și pentru
 CaCl_2 la temperaturi diferite și

se găsește

NaCl	la	20°C	0,608
		95°C	0,531
CaCl ₂	la	20°C	0,602
		95°C	0,547

deci numărul de transport scade cu temperatura
tinzând a se apropie de 0,5 când Temp. crește.
Chestiunea ce se pune cu privire la mișcarea
ionilor în electrolit este: Cum se comportă 2
săruri într'un electrolit când ionii au aceeași
viteză? Teoretic trebuie ca ambii ioni să se depu-
nă, de ex. având în soluție ClK și IK (unde Cl și
I au același număr de transport și K de asemenea).
Cl și I ar trebui să se depună ambii la po-
zul (+) și K la (-); în practică lucrurile se întâm-
plă astfel: cu toată că ambii (Cl și I) au aceeași
viteză, la catod nu se depune decât I. Ca ionii
să se depună nu e necesar numai viteză (căci în
cazul de mai sus s'a depus numai I, cu toate
că viteză acestuia era egală cu a Cl); ci inter-
vine și concentrația și modul cum se găsește
în electrolit și mai

ales diferența de energie între ion și atom cunoscând și tensiunea între electrod și soluția cărei: Pentru ca din ionul Cl^- și I^- să avem atomul corespunzător, trebuie învinsă d. d. p. dintre ioni și electrod și trebuie ca aceasta d. d. p. să fie aceeași. Din acest mod de mișcarea ionilor se trag avantaje în practică și avem procedee de concentrație electrolitică a acizilor la polul (+) și a bazelor la polul (-): De un vas de electrolită conținând ca electrolit SO_4H_2 (SO_4 și 2H^+): facem electrolita cu electrozi de Pt. (insolubili) și fie vasul separat în 2 părți egale prin o diafragmă, care e o substanță



poroasă, care face ca să nu se amestece anolitul cu electrolitul; în cazul electrodilor insolubili, această diafragmă este necesară ca să se dezvoltă gaze (H_2 și O_2) ce tulbură electrolitul.

Făcându-se electroliza apei cu numărul de transport pentru SO_4 aproximativ 0,2 și pentru H^+ 0,3; când trecem prin electrolit 1 Farad (95540 Coulombi) la polul (-) se separă 1 gr echivalent de H^+ și vine 2,3 H^+ la negativ, iar 0,2 gr. SO_4H_2 pleacă la polul (+) și deci gr. Katodului devine din ce în ce mai sărac în SO_4H_2 cu cât H^+ se degajă mai mult, la polul (+) SO_4 și H_2O se transformă în:



se degajă oxigen și pentru fiecare gram echivalent de oxigen degajat la (+) vine 0,2 gr. SO_4H_2 ; deci se face concentrare de SO_4H_2 la polul pozitiv. Tot așa se întâmplă cu o soluție de NaOH ; trecând curentul electric aceasta se descompune în Na^+ și OH^- și se formează:



deci avem concentrare de NaOH la polul (-). Tot datorită numerilor de transport se explică acțiunea curentului asupra corpului omenesec. Toate electrozile se fac sub acțiunea curentului

continuu. Dacă asupra corpului omenească și trece un
curent continuu și cum el este format din celule ce
conțin săruri și apă și cum aceste celule sunt diferite prin
concentrația și felul lor, se vor întâmpla o mișcare: ioni
se vor mișca în direcții diferite, vor trece prin anumite mem-
brane semipermeabile și vor dezechilibra concentrațiunile
sărurilor; efectul electrolizei poate fi mortal; la 50-100
Volți, moartea e sigură. În cea ce privește curentul alternativ
de înaltă frecvență nu au nicio acțiune vătămătoare asupra
corpului omenească; din cauza deselor schimbări de sens
electroliza nu poate avea loc și intensitatea unui curent
alternativ care poate să producă un efect este proporțio-
nal cu rădăcina pătrată a numărului frecvențelor.
Acțiunea curentului electric se poate manifesta în
diferite feluri // sub forma de căldură dând diferite
produse, toate aceste fenomene constituind capitolul
Electrotermiei ex. oxidarea // din aer, și prin acțiunea
directă a curentului electric constituind capitolul
Electrolizei, și în fine al 3/ electroliza

mai poate avea loc alinarea, când avem substanțe topite de ex. NaOH , AlCl_3 , Al_2O_3 pentru alinierea a Na , Mg , Zn , unde curentul electric are sensibilitate activă: termică și electrică: Electroliții soluționați de ex. soluție de CuSO_4 ea s-a săvârșit topite se poate face cu sau fără diagramă, putându-se separa sau nu produse de descompunere: de ex. în cazul soluției de CuSO_4 , dacă vom a obține NaOH , vom face cu diagramă

$$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}_2$$

unde $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2$

astfel avem la polul (-) NaOH separat de Cl_2 de la (+) prin diagramă. Dacă vom a obține hipocloriti etc., lucrăm fără diagramă, lăsând să acționeze Cl asupra NaOH .

$\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaOCl}$

la ridicarea temperaturii NaOCl se desface în:

$$\text{NaOCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}_2$$

Electroliza

stimulăm între catodă și anodă degajată

de un curent electric si intru-13t exista relatia:

$$Q = C = I \cdot E \cdot t \quad (1)$$

stiind de asemenea ca:

$$1 \text{ Joule} = \frac{1 \text{ volt} \times 1 \text{ Coulomb}}{1 \text{ sec}} = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Amp.}$$

Daca in relatia (1) facem $I=1$, $E=1$ si $t=1$, avem:

$$Q = C \quad (2)$$

Acest Q se obtine daca ne raportam la relatia ce exista intre energia electrica si unitatile de caldura, stiind ca $1 \text{ Joule} = 10^7 \text{ ergi}$, avem:

$$Q = C = \frac{10^7}{426 \times 781 \times 100} = 0.239 \text{ calorii deci:}$$

$$Q = 0.239 E \cdot I \cdot t \quad (3)$$

Pe de alta parte, dupa legile lui Ohm:

$$I = \frac{E}{R} \text{ sau } E = RI \quad (4)$$

si inlocuind pe E in (3) cu (4) avem:

$$Q = 0.239 \cdot I^2 \cdot R \cdot t$$

De aici putem usor sa vedem care ar fi cantitatea de caldura in cazuri speciale: de ex. avand un curent in $I=100$ si ce trece prin

un din de rezistență $0,1^{\text{m}}$ adică de :

$$I = \frac{100}{0,1} = 1000 \text{ Amperi}$$

introducând aceste date în formula (3) avem :

$$0,1 = 0,239 \times 1000 \times 100 \times 1 = 23900 \text{ Calorii}$$

aceșai lucru găsim dacă introducem datele în

$$\text{relația (5)} \quad 0,1 = 0,239 \times 1000^2 \times 0,1 \times 1 = 23900 \text{ Calorii}$$

este interesant a vedea efectul cel are cantitatea

de căldură Q , după rezistență. Dacă amprea unei

substanțe, lucrarea curentului electric se produce

în 1^{m} 23900 Calorii și dacă nu se întâmplă nimic par

dică avem :

$$W_1 = P \times t$$

unde P = puterea, t este căldura specifică și $t =$

$$t = \frac{P}{C}$$

de aici posibilitatea de a obține temperatură înaste

numai cu modul acesta și a ajuns până la $4000^{\circ} C$.

de asemenea este interesant să știm cantitatea de

căldură în care un buclon - ardește, când avem o

instalație electrică de x ori - putere: și în x :

$$111 P = 73,3 W \text{ etc. } (0,733 \times W)$$

$$= 736 \times 0.239 \text{ Calorii mici} = 175 \text{ Calorii mici.}$$

$$1 \text{ HP} = 0.736 \text{ KW} = 0.175 \text{ calorii mici} : (1 \text{ KW} = 136 \text{ HP})$$

Însă 1 HP dă practic cel mult 600 Watt: calul putere fiind dat de o mașină termică, depinde de puterea de acțiune a motoarelor, de randamentul curelelor și de randamentul dinamului; dacă însemnăm cu W_m randamentul motorului, cu W_d randamentul dinamului, cu W_c randamentul curelelor atunci puterea specifică este:

$$1 \text{ HP} = 0.175 \cdot W_m \cdot W_d \cdot W_c \text{ (Calorii mici)}$$

$$\text{sau } 1 \text{ HP} = 600 \cdot 0.239 = 0.143 \text{ (Calorii mari)}$$

De aici putem deduce cantitatea de căldură la care ne putem aștepta pentru A cai putere:

$$1 \text{ HP} \cdot A = A \cdot 600 \cdot 0.239 = A \cdot 0.143 \text{ Calorii mari}$$

Sobele electrice

Sobele electrice sunt dispozitive ce permit de a transforma energia electrică în energie calorică, se pot obține temperaturi înalte și care sunt independente de materialul sobei, care le putem îndrepta acolo unde este

nevoie; aceste temperaturi înalte se pot obține:

1/ prin sobe cu rezistență și 2/ prin sobe cu arc voltaic și 3/ sobe prin inducție ex. la fier.

Caracteristica sobelor cu rezistență e că rezistența e sau lichidă sau solidă; la sobele cu arc rezistența e datorită gazelor sau vaporilor.

Sobele cu rezistență se împart în 2 grupe: 1/ Sobe cu rezistență directă și 2/ Sobe cu rezistență indirectă.

a) Tot fi rezistențe formate chiar din materialul ce vom trata, precum: avem 2 electrozi (curent alternativ) și dacă le punem în legătură fie printr'un fir subțire de carbon, acesta devine incandescent, căci rezistența e mare; dacă punem între electrozi substanță ce vom trata, avem sobe cu rezistență directă; b/ mai sunt sobe cu rezistență indirectă unde materialul de tratat e numai în legătură cu substanța ce servește drept rezistent.



Sobele cu arc voltaic sunt de 3 feluri: a) Sobele

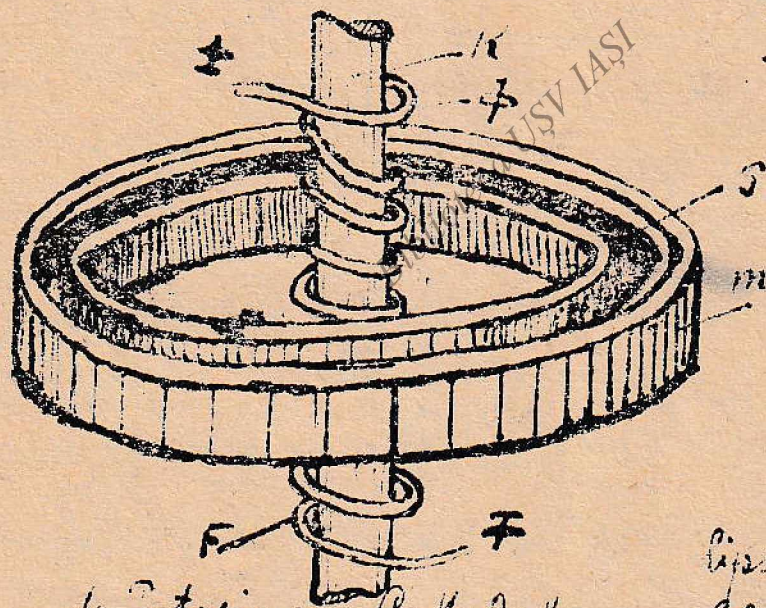
cu polii formați din substanța ce vom trata
Sau numai unul din polii format din substanța
de tratat - aceste sunt sobe cu arc voltaic direct.
b) Arcul voltaic poate fi combinat cu o rezistență,
deci soba combinată și c) soba unde arcul voltaic
nu e în contact cu substanța ce se tratează
de exemplu la prepararea fosforului.



3) Sobe cu inducție

Acste în general funcționează
ca niște transformatori de curent și unde
circuitul primar este alcătuit cu tensiune ridicată
acesta p/constă dintr-un bobinaj în jurul unui miez
de fier (F) și care este introdus în mijlocul unui
jgeab și circular ce servește de secundar (tensiune joasă
și intensitate ridicată) și în care se pune ~~materia~~
substanța ce vom trata (ex. la fier). Apoi avem soba
cu inducție Kjellin cum arată figura format
din jgeabul făcut de sideriu m. în care
este o bară metalică (otulul sau fierul se pune în
aceasta) și cu n circuit primar și

și K este miezul de fier; 2 altă sobă prin inducție este a lui Röchling Rodenhäuser ce e formată din 2 sobe Kjellin dispuse una lângă alta, în ambele sobe substanța de tratat ce este plasată în B este la temperaturi înalte din cauza trecerii curentului indus de intensitate mare, care trecând prin rezistența constituită de corpul de tratat dă pentru o valoare mare.



Prepararea carburilor

Carburile de fier
sunt cunoscute

de la începutul
anului 1836

când Warrington
încălzind la

lipsă de aer tartratul

COOH

$[\text{C}(\text{HOH})] = \text{acid tartaric}$

de Potasiu: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2$

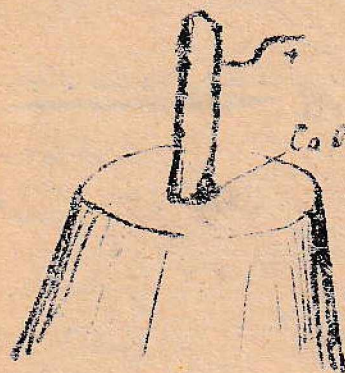
sia obținut: $\text{CO}_2\text{H}_2 +$

o masă solidă care în contact cu COOH
apă dădea

acetilenui C_2H_2 , ce aprins ardea deci desigur contin
nea și C_2H_2 .

La 1839 Mare supune curentului electric produs
de 200 elemente Volta un amestec de CaO și C_2H_2
și obține un produs care în contact cu apa ardea
și care era desigur carbura de calciu.

CaC_2



La 1856 Just trecând
vapori de alcool într'un
cilindru de sticlă înroșit la
temperaturi înalte obține
un gaz care se prinde într'o
soluție amoniacală de Cu_2Cl_2

și dând un precipitat roșu Cu_2Cl_2 , care cu HCl dă:



gazul care la nastere n'a fost indentificat
decât de Berthelot la 1862, care la preparat
sintetic trecând curentul electric prin o sferă
de Hidrogen, căminule de poli se unește
cu H dând C_2H_2

Mai târziu la 1835 Berzelius prepară de asemenea acetilenui și carbura de calciu încălzind la roșu timp de 3 minute:



și obține o masă cristalină cu 16% CaC_2 ; acest procedeu e foarte scump și nu se poate aplica practic și e în strânsă legătură cu procedeul Wöhler 1862 care a propus aliajul de CaZn și C:



Zn se poate distila. În ambele cazuri se obține o masă ce conține abia 16% CaC_2 .

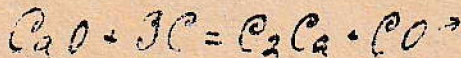
Maquenne la 1892 propune pentru prepararea carburelor următorul procedeu, pleacă de la PO_3Ba care încălzit cu Mg și carbune de retortă da:



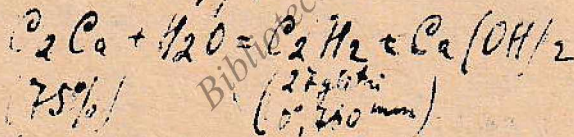
detale pe care le a întrebuințat au fost: a încălzit timp de 2 ore 26,5 gr. PO_3Ba , 10,5 gr. Mg și 4 gr. carbune, obținând un produs care tratat cu apă de curcuma da:



La 1892 (12 Decembrie) Moissan comunică Academiei de Științe că plecând de la CaO și C a obținut carbura de calciu C_2Ca la 3000°C cu $400-450$ Amp, și 70 Volti:

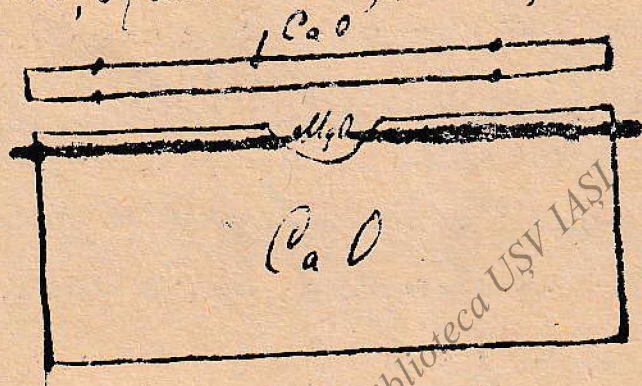


el este primul care obține un produs ce conține 75% carbura de calciu. În toate experiențele de până acum s'a obținut C_2Ca în proporții mici și Moissan a fost primul care a obținut - în cantități mari (75%); carbura de Ca tratată cu apă dă:



La 19 Martie 1894 tot Moissan comunică Academiei Franceze că a obținut carburele de Bariu și stronțiu: C_2Ba , C_2Sr ; lui i se datoresc prepararea multor carburi. Dispozitiile sobei lui Moissan este: cuptorul e format din CaO și creusetul este căptușit cu Al_2O_3 și plăci subțiri de grafit; se introduce la electrodii de cărbune alimentati de curent alternativ. Acest creuset trebuie făcut așa fel încât să nu se producă scurt circuit cu electrodii; soba lui

Moissan e o sobă de rezistență sau cu arc voltaic.
Moissan a amestecat CaO pulverizat cu cărbune
de retortă (de zahar, lemn sau coacș) și a trecut
un curent electric de 400-450 Amperi și
70 Volți (deci 40 HP); se obține temperaturi înalte
de 3500-4000°;



Oxidul de calciu
 CaO este descompus
de C și se formează
 C_2Ca și CO ; dacă
lăsăm această ma-

să prea mult la această temperatură C_2Ca se descom-
pune în elementele sale



Începutul acestei descompuneri se recunoaște prin
aceia că din masă obținută se degajă vapori
(vapori de cărbune ce au trecut direct din starea solidă
în starea gazoasă); pentru a evita această descompune-
re se îndepărtează masa de creuset.
Moissan a amestecat 126 gr. CaO și cu 70 gr. C .

obținut prin arderea zahărului și a obținut la vol.
tajul și amperajul dat mai sus:

120-150 gr. C_2Ca

și analizând gazele: calculat găsit

Ca 62.58

61.7 - 62.7

C_2Ca

C

37.49

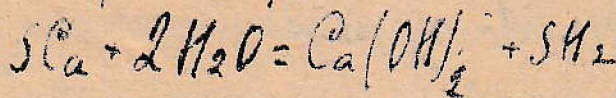
37.3 - 37.8 %

marile inconveniente la prepararea C_2Ca sunt: 1) Materia
riala primă este piatra de var (CaO), și nu trebuie să conțină
mai mult de 2-3% Mg ; de asemenea nu trebuie
să conțină $SiCa$, căci:



iar dacă e C în exces dă tot C_2Ca

și $SiCa + C_2Ca + CaC \rightarrow$ ne dă o soluție solidă ce
este independentă de proporțiile componentelor;
în cazul prezentei $SiCa$ în masa C_2Ca , aceasta
măsoară tratată cu apă, pe lângă acetilenul
ce se dezvoltă, se produce și SiH_2 :



2) Dacă piatră de var conține fosfat de Ca $(PO_4)_2 Ca_3$ acesta cu carbonul la temperatura înaltă și dacă carbonul nu e în exces, dă:



dacă $P_2 Ca_3$ rămâne în masă, tratată cu apă dă:



PH_3 arde ca și acitelenul, dând însă un miros neplăcut.

Pentru a îndalțura aceste 2 dezavantaje se lucrează cu exces de carbune:



În condiții normale pentru a obține carbura de Ca fără să conștie sulfura și fosfura de Ca se lucrează cu un exces de CaO, adică se pune la 100 părți

CaO - 55 părți (teoretic 56 CaO la 36 C)

În sobele utilizate electrozii sunt de carbune de dimensiunile următoare: 1,8 lungime, 40-50^{cm} secțiune și curentul alternativ de 30-40 c.c.t.

Carbunul întrebuințat trebuie să fie destul de bun conductor de electricitate; cel ce a preparat

întâi astfel de electrozii este Ackeson și a preparat în modul următor: se ia un amestec de cărbune fin pulverizat ce se trece printr'o sită cu 125 ochiuri pe cm² și care să nu aibă mai mult de 8% cenușă; se amestecă apoi cu gudron, pentru ca masa se fie lipicioasă în proporția următoare:

82,5% Antracit

3,5% Cărbune de fum

14% gudron obținut de la distilarea

cărbunelui de pământ

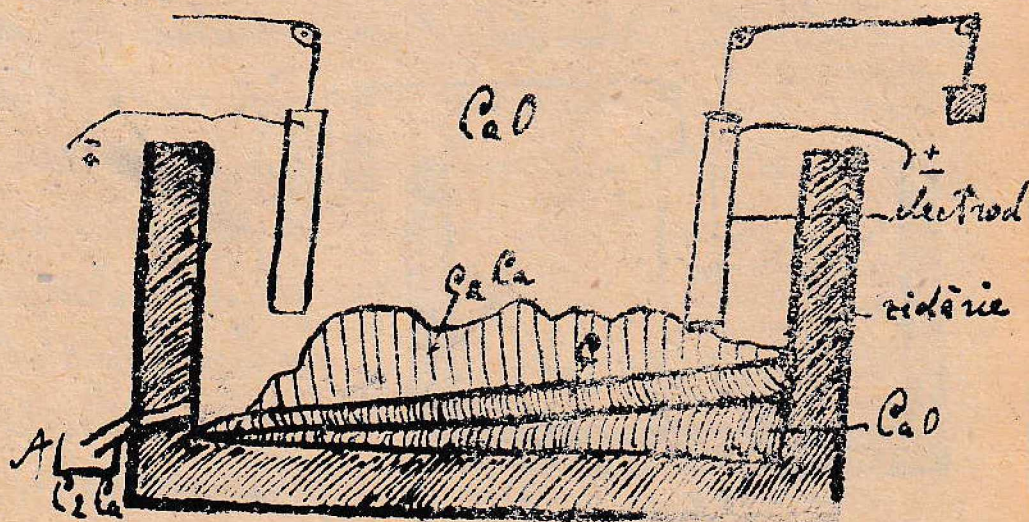
După ce s face amestecul, se depune la presiuni de 200-400 atmosfere, ca să-i dăm forma cerută și se încălzește în sobe cu gaz de generator (C.O.₂ și H₂) apoi se grafitează, adică masa de cărbune se transformă în grafit în sobe electrice, sub acțiunea curentului electric și unul din poli e format din masa ce vom a grafita; aceasta masă se pune pe un dispozitiv astfel ca arcul voltaic să atingă continuu întreaga

suprafața a electrodului mobil / din masa

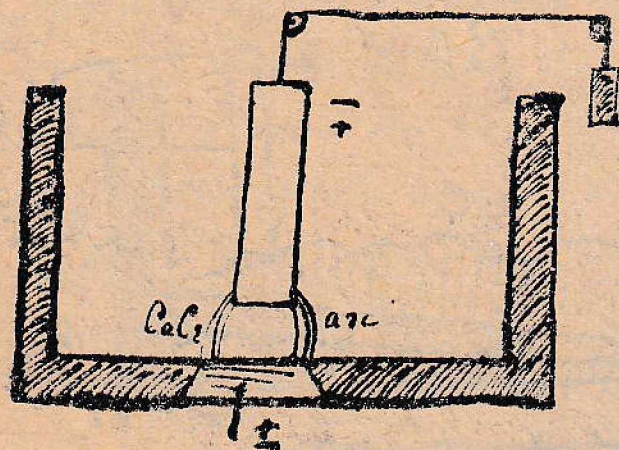


de grafitet).

Pentru prepararea în mare măsură a CaCa se întrebuințează diferite sobe: unele cu rezistențe, altele cu arc voltaic. O sobă mult întrebuințată este aceea a lui Kellner (de sistem combinat de rezistență cu arc): are 2 electrozi mobile ce pot fi ridicăți sau scoboriți; cu ușurință cu ajutorul unor scripete, în interiorul unei cutii prevăzută cu vidare la partea exterioară; la partea inferioară se pune un strat rezistent de CaO , pe urmă un strat de cōrbune de retortă; în A e un tub pe unde eșurge CaCa formată; se introduce

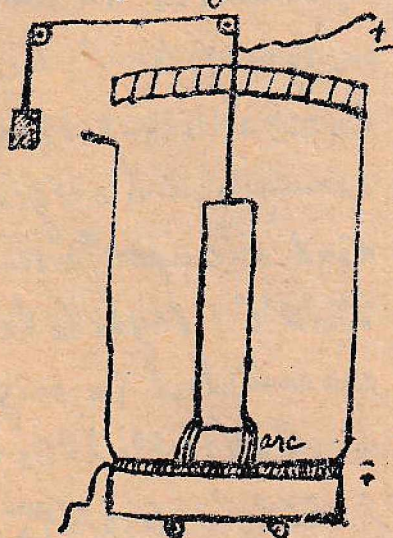


În sobă CaO și C în proporțiunile stabilite și se lasă cei doi electrozi până ce vin în contact cu placa de cărbune de la fundul cuptorului; se trece curentul electric și placa fiind subțire și rezistentă, se ridică temperatura și deci suntem în cazul unei sobei cu rezistență. Pe măsură ce masa devine incandescentă se ridică electrozii cu încetul și se toarnă pe deasupra CaO și C ; se formează C_2Ca și joacă rol de material rezistent pentru curentul electric ce trece; C_2Ca formată se culege prin tubul A în vasul alăturat sobei. Astfel de sobă poate fi foarte bine întreținută după procedul Keller sau după acel a lui Gin-Lelen, unde numai un electrod



este mobil; se introduce amestecul, se face arcul voltaic și în jurul acestuia se formează C_2Ca . O altă sobă este a lui Tenner (Brevet N° 88364), ea se

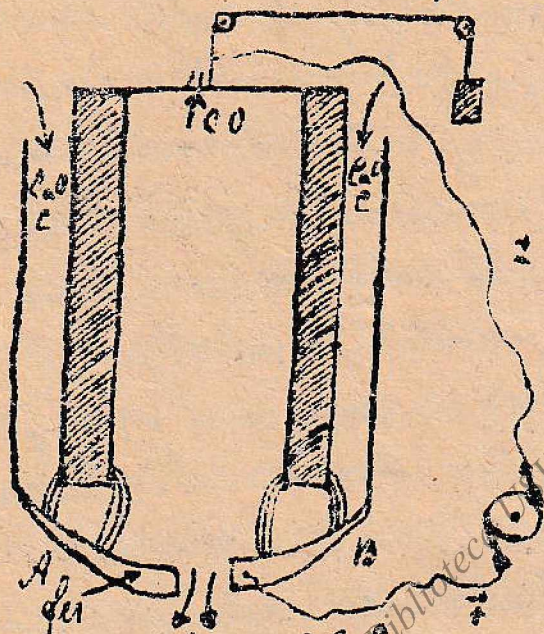
prezintă astfel: unii din polii e format din
înșurși vagonetel ce ia C_2Ca preparată; la



partea inferioară a cuptorului
e o placă de cărbune și dedesup
e vagonetel ce primește C_2Ca
obținută; placa de cărbune e
în contact cu celălț pol; C_2Ca
ce cade în vagonet e îndepărta-
tă; o asemenea sobă lucrează
cu 200 HP și 70 volți.

O altă sobă ingenioasă ce poate
lucra continuu e cea reprezentată în figura de
mai jos: are în A și B plăci de fer legate cu sursă
electrică și constituind un electrod; celălț electrod e
format din 2 plăci de cărbune legate între ele și cu
sursa; aceste plăci de cărbune se pot ridica în sus cu
ajutorul unor scripeti; prin tubul C se găsesc
în special CO; prin părțile laterale se introduce
 CaO și C , iar la partea inferioară ia naștere C_2Ca ,
câci aici se formează arce voltaice; C_2Ca cade

prin deschiderea dintre plăcuile de fer. C_2C_2 are



proprietatea că în contact cu H_2O se descompune în C_2H_2 care arde în prezența aerului sau a oxigenului, dând o temperatură de $2420^\circ C$; 1agr. de C_2H_2 ars complet în oxigen dă: $C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$ și căldura degajată este de 11985 Calorii

mari (pentru 1agr. Carbid).

Randamentul curentului electric este 3-5agr. Carbid de $H_2W/2$

Prepararea Carborundului (sic)

La 1893 Acheson proiectează un procedeu pentru prepararea Carborundului (sic), ce este o carbură de Siliciu; Mühlhăuser a studiat cantitatea produsului obținut de electricianul Acheson.

Început de lucru

1890 se încearca obținerea diamantului pe cale artificială de către Edison și Moissan; la 1893 Acheson încearcă și el să prepare Diamant artificial topind argilă cu Cărbune și a obținut un produs de culoare albastră-verzui, cristalin, cu duritate 9,5, care după analiza făcută de Mühlhäuser s'a găsit că e format din:

Si	69%	Al ₂ O ₃	0,45%
C	30,2%	CaO	0,15%

Carborundum se obține prin acțiunea curentului electric asupra:



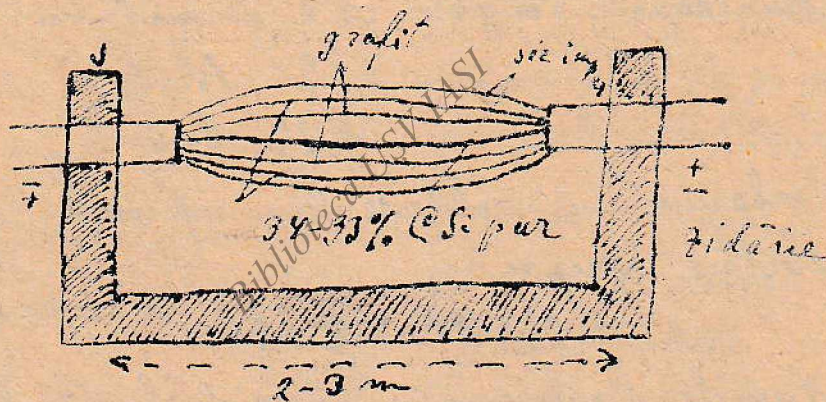
Numele Carborundum vine de la Carbon și Borundum (Al₂O₃), deci scurtat: Carborundum.

Modul de obținere este: se amestecă într'o sobă electrică cărbune (Ha Hs), nisip, Cl Na în proporțiile de mai jos:

20%	Cărbune
29%	Nisip (SiO ₂)
5%	Cl Na
2%	Plată

se întrebuințează o sobă ca aceea din figură de mai

mai jos: distanța între electrozii $2^m - 3^m$, se pune
apoi un strat de cărbune de $2 - 3$ m. m. grosime;
acest cărbune constituie rezistența; apoi se adaugă
amestecul în proporțiile de mai sus; se trece curentul
câte-o oră și se lasă să se ucească masa obținută,
care are aspectul cimentului; spre mijloc



sunt așezate straturi de grafit, apoi zone de carbon
rundum/cam 35% și la exterior este SiC impur;
produsul obținut se sfărâmă pentru a separa cristalele
de C Si de rest; apoi se tratează cu ClH pentru a
îndepărta oxidul de Aluminiu Al_2O_3 și fierul
din nisip; se spală apoi cu $NaOH$ și cu H_2O ; se încălzește
la roșu și apoi se tratează cu acid fluorhidric pentru

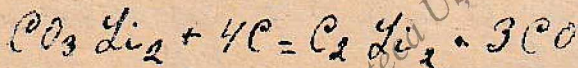
a îndepărta anhidrida silică; se arde în curcubita lui Bunsen
curent de oxigen pentru a elimina grafitul în produs
cristalin, în cristali mari, frumoși, verzi-roși-albaștri
cu o duritate de 9,5, densitate 3,1-3,2. La început Acheson
a crezut că a obținut diamantul, dar era SiC și se utilizează
acum la fabricarea pietrelor de ascuțit; pentru acesta SiC
sfărâmat se amestecă în caolin, se pune la presiuni mari
și se încălzește la temperaturi înalte.

Prepararea altor carburi. Moissan a obținut și alte
carburi (în afară de cele de Ca, Si și Ba), de exemplu cea
de Vanadiu V_4C : trecând un curent de 900 amp/50 volți
timp de 10 minute prin un amestec de



această carbură de Vanadiu e cristalină și sgârșie caartul
greutatea specifică 5,36. Tot Moissan a preparat carbura de
Zincorin ZrC , carbura de Titan TiC , carbura de talie ThC_2 ,
carbura de Bor B_4C ; B_4C are greutatea specifică 2,51 și a fost prep
artfel: s'a trecut un curent electric de 350 amp - 50 volți
printr-un amestec de B, C și Cu, acesta din urmă e
disoluant

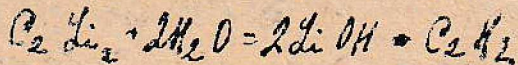
al masei ce se formează; operația durează 10 minute și masa obținută se tratează cu VO_3H , care îndepărtează Cu; carbura de Bor se prezintă sub formă unor cristali negri strălucitori; la 1000°C arde într-un curent de oxigen (dând CO și B) și dacă arderea durează mult avem și oxid de Bor; este atacată de Cl gazos și are duritatea aproape a Diamantului. Tot el a mai obținut carbura de Lithiu Li_2C ; ea se prepară din:



sub acțiunea arcului voltaic, curentul electric fiind 350 amp - 50 volți și se întrebuințează același dispozitiv ca și la C_2Ca . C_2Li_2 la temperaturi înalte se descompune în:



la contact cu H_2O carbura de Lithiu dă acetilenă:



avem această carbura de cea mai mare cantitate de $\text{C}_2 \text{H}_2$ raportată la greutate: astfel un alg. $\text{C}_2 \text{Li}_2$ dă 502 litri $\text{C}_2 \text{H}_2$, care e pur; $\text{C}_2 \text{Li}_2$ e o masă

albă transparentă.

O altă carbură e cea de Aluminiu Al_4C_3 , care a fost obținut tot de Moissan; se obține prin acțiunea Carbonului asupra caolinului



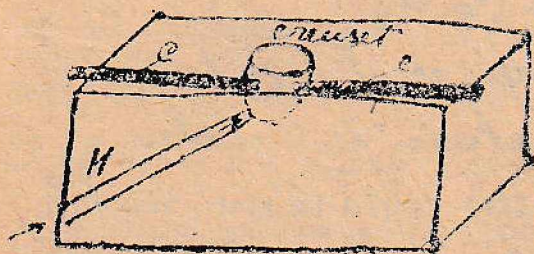
masa obținută prin acțiunea arcului voltaic se tratează cu ClH la temperatura de 0° pentru a îndepărta restul de Al ; cea ce rămâne sunt niște cristali transparenti de culoare galbenă, cu densitate 2,36 și caracteristica acestei carburi e că în contact cu apă dă CH_4



ea e singura carbură ce în contact cu H_2O dă numai metanul. Aceasta transformare nu se face momentaneu ca la P_2Ca , care cu H_2O dă imediat C_2H_2 ; carbură de aluminiu se descompune treptat, dacă se ia de ex. 0,145 gr. C_3Al_4 după 12 ore se obține $7,5 \text{ cm}^3 CH_4$, după alte 72 ore se obține $36,5 \text{ cm}^3 CH_4$ și după 10-12 zile se transformă complet în $Al(OH)_3$ și CH_4 ; Carbură de Aluminiu impurificată mai ales cu azot și ce să fie curată :

introduce în soba Moissan (la 300 amp. - 65 volti.) masa ce va să se transforme și peste ea se trece un curent de Hidrogen printr'un tub lateral. Carburile

menționate mai sus sunt ale materilor alcaline și alcalineroase.



Carburile se pot obține și de metalele grele de exemplu C_2Cr_3 : ea se obține dacă supunem curentului electric cromul metalic, care este obținut din:



Cromul astfel obținut este impurificat cu o cantitate oarecare de C și el astfel obținut pus sub acțiunea arcului voltaic (350 amp. - 65 volti.) se transformă în C_2Cr_3 ; carbura de crom C_2Cr_3 se prezintă sub formă de foi cristaline, cu densitatea 5,61, e solubilă în acizi diluați, zgârie cuarțul. Alta carbura C_2Cr_4 este un produs sub formă cristalină galben-auriu, lungi densitate 6,75 și nu este atacată nici de apă regală, se topesc mai

greu ca platina, la mai mult de 1750°

Cu molibdenul și wolfram avem: carbura de Molibden CMo_2 și carbura de Wolfram CW_2 ; aceste carburi se obțin prin acțiunea curentului electric (250-amp - 70v) asupra oxizilor corespunzători în prezența carbonului; carbura de Molibden are o structură cristalină, densitatea 8,9, de culoare albă strălucitoare; carbura de Wolfram CW_2 are densitatea 16,6, cristalină și de culoare cenușie.

Carbura de Mangan CMn_2C se prepară din:

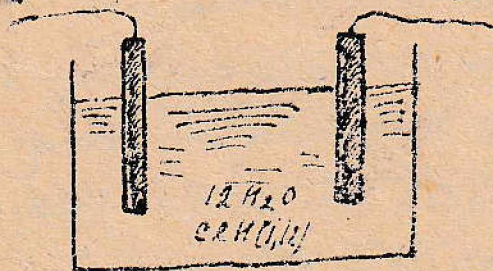
200 părți Mn_2O_4

50 " " carbon de tălar

se lasă să acționeze asupra acestui amestec un curent electric de 900amp - 50volți; instantaneu ia naștere CMn_2C , care în contact cu apă dă părți egale de CH_4 și H_2 .

Altă carbură foarte des întâlnită e Fe_3C ; ea se găsește pe cale naturală în fontă (care e o soluție de C în fier topit); dacă se face electroliza CH_4 diluat cu 12 volume de apă (densitatea CH_4 fiind 1,14 luându-se ca amid fontă, și catodul

indiferent și se trece un curent de un amper: Fe_2 rămâne ca impuritate pe anod și se îndepărtează cu ajutorul unei perii de Aluminiu; masa astfel obținută se



tratează cu H_2O și HCl ; avem astfel o masă cenușie care în contact cu ClH (concentrat) dă H și hidrocarburile din seria C_nH_{2n} și $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Pentru prima dată întâlnim carbure, care prin acțiunea apei, respectiv ClH , dau naștere la hidrocarburi licide. Moissan mai prepară o carbură de f. mare importanță și anume C_3H_2 , făcând să acționeze arcul voltaic asupra:

50 gr.

Oxid de Uran

60 gr.

Carbune de Zahar

curentul fiind de 900 amp. - 50 volți; după 18 min. se obține C_3H_2 ; ea se prezintă ca o masă cristalină cu aspect metalic, duritatea 8, greutatea specifică 11,28, în contact cu apă dă $\frac{1}{3}$ din carbonul său sub formă de gaze:

H , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4

dintre aceste gaze metanul reprezintă $\frac{1}{5}$, restul fiind acitelen, Hidrogen și etan; restul de carbon, adică $\frac{4}{5}$ e dat sub formă de hidrocarburi lichide și solide din seria saturată și nesaturată. Prin H_2O Moissan a obținut 100 gr. Hidrocarburi lichide saturate și nesaturate. Barat pe acest fapt că a putut obține Hidrocarburi gazoase lichide și solide prin acțiunea apei/sau a apei acidulate/asupra Carburilor, el a fondat teoria sa asupra generii petrolului considerându-l astfel de natură minerală. Prin acțiunea apei și a apei acidulate asupra carburilor din interior pământului ar rezulta petrolul, (amestec de hidrocarburi lichide și solide) care e însoțit și de hidrocarburi gazoase; aceasta ar putea fi o explicație.

Alai este o altă teorie: teoria organică. Dacă petrolul ar fi de natură minerală, nu s'ar termina niciodată, continuând a se forma din nou. În tot cazul ambele teorii își au partizanii lor autorizați.

În linii generale toate carburile le putem împărți
În: 1) Carburile ce dau acitelen C_2H_2 cu apa, de ex.

carburile de Li , Ca , Sr , Ba , & carburi ce dau cu apa acitilen și puțin metan, de ex. carburi de ceriu CeC_2 , lantan LaC_2 , yttriu YCe , și thoriu ThC_2 ,
3/Carburi ce dau în contact cu apa numai metan, de ex. carbura de aluminiu Al_4C_3 , 4/carburi ce dau H_2 și CH_4 de ex. carbura de Manganz Mn_3C ,
5/Carburi ce dau cu apa hidrocarburi solide și lichide de ex. U_2C_3 și Fe_3C .

Puteți să curiți asupra diamantului artificial

În legătura cu încercările asupra carburilor, Moissan a încercat și prepararea diamantului, care este un carbon cristalizat, incolor, cu densitate de 3,6 unde în origine dând CO_2 , nu are nici o impuritate. El știut că sub acțiunea curentului electric firele de carbon din becuri, fiind la temperaturi înalte, se volatilizează, depunându-se pe bec și îngrindându-l; astfel că cu timpul firele de carbon se subțiază și se rup; deci la carbon, ca și la arsenic, se observă trecerea de la starea solidă la cea gazoasă, fără a trece prin starea lichidă.

de Si cu diferite rețetele au proprietatea de a
dizolva mai mult sau mai puțin carbon; Au , Pt
și Cu nu dizolvă deloc cărbunele; Cu dizolvă la
temperaturi mari puțin carbon; Ag la tempe-
ratura de topire, dizolvă cantități mici de C
și-l depune la răcire "sub formă cristalină";
prin aceasta nu-i ridică densitatea, nici nu-
i modifică proprietățile; Ni și Co lucrează în foc
și Pt , care dizolvă cărbunele și-l depune la
răcire, cu densitatea de 3,5 (se apropie de grafit).

Ferul dizolvă cantități mari de carbon, ce
el depune la temperaturi joase. Maissou a încer-
cat să dizolve C în Fe și să-l răcească brusc; la
suprafață se formează o proiecție și în in-
terior datorită presiunii și temperaturii înalte,
cărbunele se depune; el a făcut diferite încer-
cări și a dizolvat C în Fe , răcind apoi brusc
în Pb . topit; se formează sfere de Fe de 20 m.m.,
diametru în care se află carbon dizolvat și care tre-
ptat sub acțiunea presiunilor înalte cristalizează;

aceste fire au fost supuse analizei: se tratează cu
 ClH până ce nu mai dau H ; fiind este îndepărtat, ră-
 mărând o masă la fundul vasului formată din car-
 bune, SiO_2 și compusi de Fe și carbon; se tratează în
 urmă cu SO_2 , H_2 , NO_2 , H și Fe N , ca să rămâne numai
 carbon; a încercat să separe resturile grație densității
 și cu o cantitate de BaCl_2 (dens. 3,9) și caacea
 căzut la fund a tratat cu bicarbonat de potasiu KHCO_3 ;
 o parte din această masă, cu densitatea unei mase
 de 3,28, cădea; de diamant cu densi-
 tatea, 3,6; un diamant de
 de 0,5 mm și era cristalizat de culoare neagră,
 care după călzia lăsa prezența sparturii și mai
 târziu se sfărâma. Așa că până în prezent cu
 toate stăruințele deose nu s'a putut prezenta diaman-
 tul incolor. Chiar dacă s'ar obține diamant din
 carbon, prefut un s'ar colora, din cauza procedurii de fa-
 bricație vor fi scumpe și volumul redus; așa se
 întâmplă cu safiruri și smaralde artificiale
 (cu baza de Al_2O_3), care sînt chiar mai scumpe decît

este obținută pe cale naturală.

Electroliza

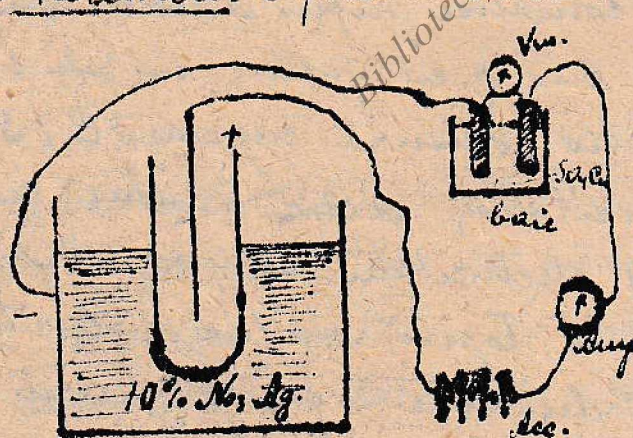
Prin ea se dovedește spectrul electricității și anume că, Electroliza, care poartă acest nume din cauza similitudinii, și nu din cauza similitudinii.

Știm că cunoscut că metalele conduc foarte bine electricitatea; alte corpuri solide nu conduc bine, de ex.

Sticlă, care însă încălzită conduce bine, de aceeași natură (când încălzită se umedește); apă, conductibilitatea depinde și de felul curentului și prezintă solidul, astfel fosforul roșu conduce puțin electricitatea, cel negru conduce bine și cel galben nu conduce electricitatea; tot așa sulfura cuprică CuS nu conduce electricitatea, pe când și sulfura cuprică conduce bine electricitatea, cu și oxizii metalelor.

În general o masă topită conduce electricitatea, ceea ce se găsește porți dissociate, se formează ioni și astfel curentul poate fi condus. În electroliză nu se întrebuințează decât curentul continuu; de asemenea avem nevoie de diferite aparate ajutoare pentru ca să ne dea intensitatea și

după intensitatea curentului electric, cantitatea de
pură e cunoscătoare sau mai mică; apoi avem ne-
voie de o energie electrică, ce să depeze atomul din io-
nii respectiv. Intensitatea se măsoară cu Ampermetru
p. d. d. p. cu Voltmetru. Când vom avea măsurări
exacte pentru intensitate se introducează Coulom-
metru cu Ag sau cu Cu; acest dispozitiv ne permite
a măsura cantitatea de curent din cantitatea de
Ag (sau Cu) depus; el a fost introdus de Richard
& Heinrood: e format dintr-un creuset de Pt cu



voluim de 120 cm³,
legat cu polul (-);
în interiorul creu-
setului e o diafra-
gma celulară cu
5 cm înălțime și 2
cm diametru; în inte-

riorul celulei se introduce electrodul (+) format din
Ag; se face electroliza unei soluții de 10% No. Ag în
H₂O; folosirea aceste aparate pentru măsurarea lui

I se pune în circuitul principal și Voltmetrele, în circuitul secundar; presupunem că în buie avem o soluție careare, de ex. de Hg_2Cl_2 și vom să vedem cantitatea de electricitate, respectiv I , ce a trecut prin baie; înseamnă cu C cantitatea de metal depusă într-o țecută; de asemenea știu că Coulombul respectiv I super depune 1,118 m. gr. Ag . pe secundă; dacă intensitatea e I , cantitatea depusă va fi :

$$(1,118 I) \text{ m. gr. } \text{Ag}.$$

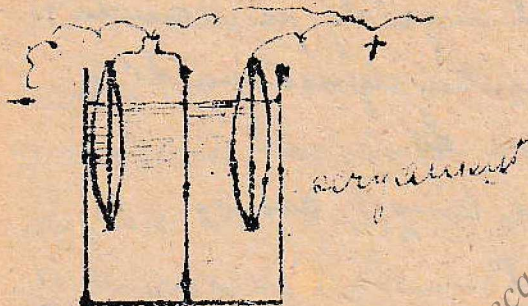
și dacă curentul trece un timp t , avem :

$$C = I \times 1,118 \times t$$

Cu ajutorul Coulometrilor se pot verifica (super metele; din citirea lui I și t deducem cât C trebuie să se depună în Coulometru; în urmă căutăm Ag . depus, după ce s'a urcat la o temperatură de 160° ; dacă greutatea Ag găsită corespunde calculului făcut, atunci supermetrul e bun; contrariu, se fac corecțiile necesare.

În afară de Coulometrul cu Ag . se întrebuințează Coulometrul cu Cu ; constă dintr-un vas de sticlă cu doi electrozi, presi amândoi

În legătură cu polul (+) și învelită cu hârtie de pergament, pentru că Cu are o mare impenetrabilitate care ar putea să cedeze în electrolit; la distanțe mici de anzi, la o greutate de Cu, se este pusă în legătură cu polul (-) și se introduce în soluția electrolitică formată din:



125 gr. -- $\text{SO}_4 \text{ Cu} + 5 \text{H}_2\text{O}$

50 gr. -- $\text{SO}_4 \text{ H}_2$

50 gr. -- alcool

total la un litru.

Se calculează suprafața

catodului așa ca să avem: $D = 0,01 - 0,015 \text{ cm}^2/\text{min}.$

Se cântărește înainte de experiment polul (-) și apoi se lasă să treacă curentul electric; în soluția se scoate launa negativă se spală cu apă și alcool, se dă foc (160°) și se cântărește; diferența găsită este cantitatea de Cupru depusă.

Care este cantitatea de substanță, respectiv, metal, depusă dintr-un element chimic de valență, într-un timp t, I fiind curentul?

Dacă avem un element chimic cu greutatea atomică A_{tm} și valența n . Știm că :

$$\text{pentru } 102,93 \text{ gr. } \dots \text{ se depune } 1,118 \text{ cgr.}$$

$$\frac{A_{\text{tm}}}{n} \dots \dots \dots x$$

de unde :

$$x = \frac{A_{\text{tm}} \times 1,118}{102,93 \times n} = \frac{1}{96540} \cdot \frac{A_{\text{tm}}}{n}$$

96540 e cantitatea de electricitate ce depune un echivalent electrochimic și este 1 Farad ;

pentru cantitatea C de curent, avem :

$$C \text{ grame/cm} = \frac{I \times A_{\text{tm}}}{n \times F}$$

Dacă vom să dăm greutatea în timpuri diferite, dar tot în grame, avem :

într-o oră: $C \text{ grame/cm} = \frac{I \times A_{\text{tm}} \times 3600}{n \times F}$

în 24 ore:

$$C \text{ grame/24,000} = \frac{I \times A_{\text{tm}} \times 3600 \times 24}{n \times F} = \frac{I \times A_{\text{tm}} \times 36400}{n \times F}$$

sau: $C \text{ cgr/24 ore} = \frac{I \times A_{\text{tm}} \times 36400}{n \times F \times 1000} = \frac{I \times A_{\text{tm}} \times 36,4}{n \times F}$

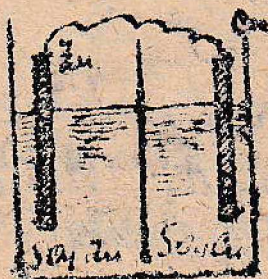
Astăzi când se trece curentul electric printre

unei substanțe topite, unde o parte din electricitate se transformă în căldură.

Forțe electromotrice.

O problemă ce se ridică e a se vedea care e d. d. p. absolut necesară pentru a se depune dintr-o soluție o cantitate de metal. Cel care a emis o teorie asupra d. d. p. este Verst.

Se știe că dacă avem un metal, de ex. Zn în o soluție de $\text{SO}_4 \text{Zn}$, sau mai bine zis avem într-un vas 2 plăci de Zn & Cu separate prin o membrană și puse respectiv în $\text{SO}_4 \text{Zn}$ & $\text{SO}_4 \text{Cu}$ & dacă legăm Zn cu Cu se produce un curent electric de la Cu la



Zn ; se mai observă, că dacă trece 96540 Coulombi & dizolvă 1 gr. Zn & se depune 1 gram Cu .
Bogată că metalele fiind în soluție sunt susceptibile unele de a se dizolva, altele a se depune, emițând o f.e.m.;
Verst. fondează teoria sa

asupra f. e. m. ce în naștere când 2 metale sunt într-o soluție și asupra f. e. m. minime.

Să presupunem cazul Zn și $\text{SO}_4 \text{H}_2$; Zn intră în soluție dând ioni de Zn; în soluție deci avem Zn cu (+); în conformitate cu teoria lui Helmholtz, avem, așa că pe măsură ce Zn intră în soluție, pe Zn se dezvoltă electricitate (-); această operație de dizolvare se continuă până o forță contrară se opune: această forță este presiunea osmotică, ce are de scop să împiedice concentrația soluției de $\text{SO}_4 \text{Zn}$; dacă se însumează cu p presiunea osmotică și cu P presiunea electrolitică de dizolvare a metalului (care este forța ce tinde să desprindă din metal Zn, care să intre în soluție) și dacă:

$$P > p$$

Zn se va dizolva și avem o d. d. p. E, mai mare ca 0 (va fi deci pozitivă), care este diferența de presiuni:

$$P - p$$

Dacă $P < p$, atunci metalul are potențialul 0; considerăm cazul Cu: la elementul Daniell Zn intră în soluție (deci electrodul Zn este);

și Cu se depune (deci electrozii crește); având
Cu în H_2 Cu, aici lucrurile se petrec invers ca
în cazul Zn; Cu se depune din soluție și Cu (metals)
de data aceasta e însoțit cu +); însumăm cu
P presiunea electrolitică a metalului și cu p
presiunea osmotică, avem:

$$P < p.$$

deci d.d. p $E_{cu} < 0$ (este deci negativă) și în acest
timp se observă (în cazul elementului Daniell) pre
zența curentului electric dela Cu în Zn; f.c.m.E
va fi egală cu diferența forțelor electromotrice din soluție:

$$E = E_{an} - (-E_{cu}) = E_{zn} + E_{cu}$$

Aceasta este f.c.m. a elementului Daniell și ea este egală cu

$$E = 1,1$$

elementele de prima categorie, cum e Zn, care
intră în soluție și la care $P > p$ sunt: Zn, Mg, Fe, Al,
Th, Ca, Al; toate acestea pot constitui polul (+).

A doua categorie de elemente o constituie acele
se depun și cari sunt: Cu, Hg, Ag; în cazul
acestor elemente $P < p$.

Să vedem, cari sunt factorii ce pot da o f.c.m.

și invers ș. c. m. absolut măsură pentru ca un metal să se depună. Dacă într-un element Daniell (Cu-Zn) se trece 1 farad (96540 Coulombi), atunci se dizolvă 1-gram-atom Zn și se depune 1 gram-atom Cu.

Fenomenul de Electroliză este un fenomen reversibil: căci dacă avem o cantitate de electricitate se poate scoate dintr-o soluție o cantitate de metal și reciproc din contactul (Cu-Zn) ia naștere o ș. c. m.

Se știe din Termodinamică, că dacă avem un fenomen reversibil, ce se reproduce la temperatură constantă (reacție izotermică) și la presiune p_1 și p_2 , și volumul fiind V ; dacă supunem volumul V la o schimbare de presiune, el se modifică de dV și lucrul mecanic este:

$$A = \int_{p_1}^{p_2} p \cdot dV \quad (1)$$

dacă în loc de p punem valoarea sa din formulele, ce se aplică la gaze și soluții, foarte distinsă adică:

$$\begin{aligned} p \cdot V &= RT \\ \text{de unde} \quad p &= \frac{RT}{V} \quad (2) \end{aligned}$$

Introducând (2) în (1) avem:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Integrând avem:

$$A = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Știind însă că: $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$, avem:

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

p_2 este presiunea electrolitică de dizolvare și p este presiunea osmotică; dacă lucrul îl exprimăm în funcție de cantitatea de căldură ($R = 1,99$), avem:

$$A = \frac{1,99 T}{0,4343} \log \frac{p_1}{p_2} \quad (3)$$

A din (3) este lucrul mecanic dat în funcție de temperatură și cantitatea de căldură.

Deci această cantitate A exprimată în joule este:

$$A = \text{Coulombi} \times \text{Volți} \times 0,293$$

$$\text{sau } A = 0,293 \times F \times n \quad (4)$$

pentru să simțim în cazul separării a 1 gram - echivalent (Coulombi = Valența $\times$ Farad = $F \times n$).

Egalând (3) cu (4) avem:

-126-

$$1,443 \times F \times n \times 2 = \frac{1,99 T}{0,4343} \cdot \log \frac{P_1}{P_2}$$

unde P_1 și P_2 sunt în cazul nostru P și p ;
deunde scotem valoarea ξ . c. m.

$$\xi = \frac{1,99 T}{0,292 \times F \times n \times 0,4343} \cdot \log \frac{P}{p}$$

1,99 fiind valoarea lui R exprimată în calorii și
0,293 fiind echivalentul exprimat tot în ca-
lorii, deci raportul $\frac{1,99}{0,293} = 8,316$, avem:

$$\xi = \frac{8,316 T}{0,4343 \times 46640 \times n} \cdot \log \frac{P}{p} \quad (5)$$

aceasta (5) e valoarea ξ . c. m. minimă necesară
ca să depună un metal sau ξ . c. m. ce ia
naștere, când 2 metale sunt în prezență;
ea se poate simplifica în modul următor:

$$\xi = \frac{0,002 T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \quad (6)$$

formula astfel pusă (6) e foarte ușor de rețin-
ut, căci reamintește valoarea lui $R=4,99$ /
aprox. 2/. Aceasta formulă a lui Nerust (6) este
pentru cazul temperaturii obișnuite (18°):

- 127 -

$$T = 273^{\circ} + 18^{\circ} = 291^{\circ} \text{ C}$$

deci

$$\mathcal{E} = \frac{0,0002 \times 291^{\circ}}{n} \log \frac{P}{P'}$$

$$\mathcal{E} = \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{P}{P'} \quad (7)$$

aceasta (7) este formula uzată în electrochimie pentru separările de cationi și oxidări, reduceri de săruri. Ea (7) se poate da sub altă formă dacă facem schimb de concentrații: cum $P = \frac{K^{\circ}}{v}$ și $P' = \frac{K^{\circ}}{C}$, urmează ca P e direct proporțional cu C , adică $P = KC$ și avem:

$$\mathcal{E} = \frac{0,058}{n} \log \frac{C}{C'}$$

unde $\underline{C}$ este concentrația ce corespunde presiunii electrolitice de dizolvare și $\underline{C'}$ presiunea osmotică. La așezarea de această formulă a lui Nernst relativă la f.e.m. minimă, sub care un metal nu se poate dizolva, se mai poate stabili și altele pe alte căi.

Revenim la elementul Daniel ($\text{SO}_4 \text{ Cu}$, $\text{SO}_4 \text{ Zn}$, $\text{Cu}(+)$, $\text{Zn}(-)$; în general se observă

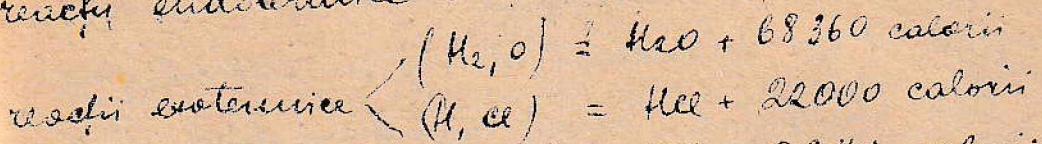
ie degajare, fie absorbție de căldură.

Când în natură un curent electric, se produce un fenomen chimic și invers, curentul electric se poate transforma în proces chimic, adică se poate scinde diferite elemente din soluții (pe acest fapt se bazează Electrometurgia). Factorul, ce intervine când are loc o reacție chimică este cantitatea de căldură (degajare sau absorbție).

Reacțiunile ce intervin cu ocazia acestor transformări au fost studiate de Thomson și Berthelot punând bazele Termochimiei.

Știm că pentru a se produce orice reacție chimică, trebuie să se degaje sau să se absoarbă o cantitate de căldură; reacțiile chimice cu degajare de căldură se numesc stabile (exotermice) sau directe, de ex. H_2O că se formează din O și H degajă o cantitate de căldură (proces exotermic) reacțiile chimice ce sunt însoțite de o

Însușirea de a absorbi de căldură se numește reacții endoterme sau indirecte; de exemplu:



Toate substanțele explosive sunt produse endoterme. În afară de aceste legi generale, avem legea lui Berthelot și legea lui Hess: cantitatea de

căldură ce se absoarbe sau se degajă la o reacție este aceeași fie că reacția are loc deodată, fie că trece prin stări intermediare (etape); de ex.



dacă adunăm numărul de calorii dela reacțiile intermediare găsim:

$$29300 + 68400 + 97700 \text{ calorii}$$

adica același număr de calorii, ca și la reacția directă. Să vedem cum se poate cum se mișcă cantitatea de căldură, ce se degajă sau se absoarbe în gram echivalent, să aflăm f.e.w. necesară

pentru a determina direct un electrolit 1 gr. echivalent.
 Si α , cantitatea de căldură ce se absoarbe sau
 se degaja 1 gr. echivalent direct în element care
 care luă elementul Daniell unde avem $\text{Zn} + \text{SO}_4 \text{ la}$
 la polul (-) și $\text{Cu} + \text{SO}_4 \text{ la}$ (+); determinarea can-
 tității de căldură se poate face: 1) teoretic, 2)
 cu calorimetrul Berthelot.

În ceea ce privește partea teoretică, avem:

$$\text{Zn}: [\text{Zn}, \text{SO}_4 \text{ la apas}] = + 6090 \text{ calorii se formează}$$

$$\text{Cu}: [\text{Cu}, \text{SO}_4 \text{ la apas}] = - 55960 \text{ calorii se descompune}$$

$$\text{Adăugând avem } = + 50130 \text{ calorii}$$

$$\text{facând diferența avem: } + 50130 \text{ calorii}$$

care este cantitatea de căldură ce se ob-
 ține în elementul Daniell: această can-
 titate de căldură se masă poate afla și
 altfel; după legea lui Joule avem:

$$Q = V \times I \times t \times 0,239$$

$$\text{sau } Q = E \times F \times n \times 0,239$$

$$\text{de unde: } E = \frac{Q}{0,239 \times F \times n} = \frac{Q}{0,239 \times 96540 \times n}$$

deci:

$$\xi = \frac{a}{25100 \times 11} \quad (8)$$

această (8) este formula lui Thomson. În cazul special al nostru primim $\xi = 50130 \text{ cal. } \phi$,
 adică:

$$\xi = \frac{50130}{25100 \times 2} = 1^{\circ} 1' \text{ (Pamuel)}$$

Cu moduri acesta se poate stabili f. e. m.
 pentru ca un metal să se poată depune sau
 f. e. m. a unui element, de ex., dintr-o solu-
 ție dată vom să depunem Cu ϕ trebuie să
 știu f. e. m. absolut necesară pentru ca Cu. din
 soluție să se depună pentru depunerea Cu. din
 SO_4Cu , care se utilizează f. mult f. e. m. este:

$$\xi = \frac{a}{25100 \times 11} = \frac{50460}{25100 \times 2} = 1,26 \text{ volți.}$$

Adică, după într-o boie Cu. SO_4Cu vom să
 depunem Cu la (-) trebuie ca să avem o f. e. m. d. $1^{\circ} 25'$
 ca și voltagia fiind mai mică electroliza nu se face.

Din formulele lui Thomson putem afla ace-
 ste f. e. m., deși experiența coincide perfect cu
 practica, cum e în cazul elementului.

Daniel, căci lucrurile nu se petrec așa la toate procesele chimice sau electrice, existând abateri de la această formulă; diferențele se elatoresc faptului, că aceste transformări se produc cu degajări sau absorbții de căldură. Formula lui Thomson e bună numai când procesul este izotermic, în practică oarecând un ore loc totdeauna există degajare sau absorbție de căldură. Pentru ca să se petreacă o degajare sau o absorbție de căldură, să însemnăm cu A lucrul mecanic, ce corespunde la această variație de căldură și dacă Q este cantitatea de căldură, atunci,

$Q - A$ este încălzirea sau răciră corpului și este funcție de timp și de $\frac{dA}{dt}$:

$$Q - A = -T \frac{dA}{dt}$$

dacă punem $A = 0,239 F \cdot n E$

$$Q - A = Q - 0,239 F \cdot n E = -T \cdot 0,239 F \cdot n \frac{dE}{dt}$$

$$E = \frac{Q}{0,239 F \cdot n} + T \frac{dE}{dT}$$

$$E = \frac{Q}{23100 \times n} + T \frac{dE}{dT} \quad (9)$$

aceasta este formula lui Gibbs & Helmholtz
 & $\frac{dE}{dT}$ este coeficientul de temperatură.
 Derivarea acestei formule de aici a lui Thom-
 son este factorul $T \frac{dE}{dT}$; dacă coeficientul
 de temperatură sau dacă $\frac{dE}{dT} = 0$, rezulta for-
 mula lui Thomson; deci când elementul
 lucrează fără absorbție sau degajare de căldură
 se aplică formula lui Thomson; dacă are
 loc absorbție sau degajare de căldură avem
 ultima formulă stabilită (9) & dacă termenul
 $T \frac{dE}{dT}$ este pozitiv (reacție) se face la
 rece, iar dacă coeficientul $T \frac{dE}{dT}$ este negativ ele-
 mentul lucrează la cald.

S'a văzut că f. e. m. este

după Nernst $\mathcal{E} = \frac{0,0002 T}{n} \log \frac{P}{p} \quad (1)$

după Nernst la 18°C : $\mathcal{E} = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{p}$

sau considerând concentrațiile avem:

$$\mathcal{E} = \frac{2058}{n} \cdot \log \frac{C}{C'}$$

după Thomson

$$(2) \quad \mathcal{E}_{Th} = \frac{Q}{n \cdot F \times 0,209} = \frac{Q}{23100 n}$$

iar cu modificările lui Gibbs & Helmholtz $\mathcal{E}$ are forma:

$$(3) \quad \mathcal{E}_{Gibbs} = \frac{Q}{n \cdot F \times 0,209} + T \frac{dE}{dT}$$

cu $\frac{dE}{dT} < 0$ ceea ce de obicei e cazul avem degajare de căldură, elementul lucrează la cald.

$\mathcal{E}_{Gibbs} < \mathcal{E}_{Thomson}$

dacă $\frac{dE}{dT} > 0$ avem absorbere de căldură

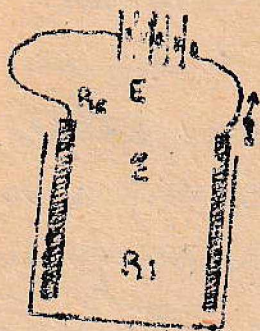
elementul lucrează la rece

deci $\mathcal{E}_{Gibbs} > \mathcal{E}_{Thomson}$.

Este interesant de a determina $\mathcal{E}$ / tensiunea de descompunere pentru electroliza propriei gaze, fie o sursă de electricitate cu f. e. cu. E și cu intensitatea I , și să luăm în calcul rezistența exterioară și în cm^2 și u. m. minimă a unei băi, necesară ca electroliza să aibă loc și R , rezistența interioară a băii; după legea lui Ohm.

$$I = \frac{\Sigma E}{\Sigma R}$$

Un model mai special, avem:



$$I = \frac{E - E}{R_i + R_e}$$

de aici putem să
scriem pe E

$$E = I R_e + I R_i + E \quad (4)$$

deci I e. c. sursei noastre

e dată de suma de mai sus (4); dintr-un termen
din membrul al doilea al egalității (4) unii se
pot modifica & alții nu: p.e. un E nu se poate
modifica, căci altfel electroliza nu are loc; apoi
 $I R_e$ nu se poate modifica; ceea ce poate însă
modifica este rezistența internă R_i ; & deci dacă
variaza pe R_i , E crește, & invers. Pentru ca să
am avem funcția caracteristică de curent electric
[știind că $W = E I = \text{Volt} \times \text{Amper}$] natural că I
este același, vom modifica voltajul E , ce este
funcție de rezistența internă R_i ; deci ori de câte ori
vom să facem electroliza unei soluții, voltajul tre-
buie redus la minimum; cu cât pierderea $I R_i$ este
mai mică, cu atât randamentul e mai scăzut.

Aveam două feluri de rendimente 1/ al ocel al
substanței de ex. descompunându-se Cl Na în
 Na & Cl , $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH}$ & raportul cantităților
este rendimentul substanței, 2/ al doilea rendiment
este ocel al curentului electric & depinde de f.e.m.
deci & de R ; deci preocuparea va fi ca resistan-
ța bunei să fie cât mai mică. Rezistența
interioară se micșorează avându-se în vedere
următoarele; de regula făcându-se electroliza,
fie a unei substanțe topite sau în soluție, ca
are o conductibilitate și trebuie să fie abia cât
se poate de mare, să se obțină adăugându-se
soluției ceva acid (concentrația trebuie să fie cea
mai favorabilă). Rezistența interioară se mai
micșorează ridicând temperatura deosebeni
prin apropierea electrozilor, dar nu se va trece
de anumite limite spre a evita scintil-
tele, acestea se vor avea în vedere mai ales în cazul
depunerii de metal la polul (-) sub formă de cristale, ca
înlocuirea apropierea polilor și scintilele în

naștere mai ușor. Alt mijloc de a micșora rezistența
interioară este a mări suprafața electrozilor și în
sfârșit ultimul dispozitiv este că atunci când
se lucrează cu diafragma, aceasta să fie cât mai
poroasă posibilă, ca să nu se adauge rezistența ei.
Acesta sunt toate precauțiunile ce trebuie
luate la electroliză, fie a soluțiilor, fie a
substanțelor topite.

Legătura între cantitatea de energie calorică
întrebuințată și cantitatea de substanță obfi-
nută.

Energia electrică e produsă cu ajutorul mașinilor
măsurilor puse în mișcare de mașini cu abur
(cârbune) sau de turbină (căderi de apă); e necesar
să acționeze unde se cere și energia să fie eficientă
cum e în cazul fabricării clorului și perclorurii
trebuie ca să se folosească căderile de apă; la
celelalte industrii de fier, oțel, aluminiu etc.
bunului (întrebuințat în mașinile cu abur
pentru a se constata rentabilitatea fabricării

o bună parte din energia procurată de
cărâu se pierde în uraginde termice și anume
se cu pierdere de 1,7 - 14% din energia
calorică a combustibilului furnizat. Presupunem
să avem o uragindă relativ bună și să vedem
modul de transformare a energiei calorice în energie electrică?

Având 1 Kgr. cărbun și prin arderea comple-
tă (dăruind CO_2) dă 7500 calorii mari / teoretic dă
100 calorii / și transformându în calorii pe secundă
avem:

$$\frac{7500}{60 \times 60} = 2.1 \text{ calorii/sec}$$

sar 1 Watt = 0,239 calorii

$$1 \text{ calorii} = 4185 \text{ Watts/sec}$$

$$1 \text{ calorii mare} = 4185 \text{ Watts/sec}$$

$$\text{rezultă: } 4185 \times 2.1 = 8788 \text{ Watts/sec}$$

restul este constituit din energie electrică, ce

se obține și se obține în mod teoretic de la 1 Kgr.
cărbun pe secundă; dacă ne referim la

$$\text{U.P.} = 8788 \text{ Watts și presupunem teoretic că nu}$$

are loc nici o pierdere (des de fapt $\frac{1}{2}$ se
perde, adică $1 \text{ H.P.} = 600 \text{ Watts}$!

și ținând seama că un kg. cărbune dă $1,5 \text{ H.P.}$
la maximele medii, avem:

$$736 \text{ Watts} \times 0,8 = 588 \text{ Watts} / \text{sec}$$

Aceasta este maximum de Watts c-î pot fi
obținuți de la 1 kg. cărbune în practică ; avem
deci: deci la

8788 Watts (secunda / teoretic) ... 588 Watts (practic)
atunci 100 Watts (secunda / teoretic) ...

adică:

$$x = \frac{588 \times 100}{8788} = 7\%$$

deci numai 7% din energia calorică se transfor-
mă în energie electrică. Din aceasta se poate
vedea dacă o instalație este rentabilă sau nu,
aici aceasta depinde în mare parte de combustibilul,
știind că $\eta = 7\%$ aproximativ.

Să vedem care e cantitatea de cărbune
pentru a furniza o anumită cantitate
de metol

De exemplu pentru a putea obține Nick-
elul prin curent electric, în așa fel că în
timp de o oră să avem un Kgr. de Ni (adică
curentul trebuie să dea 1000 gr. de Ni/oră), ce
cantitate de combustibil ne trebuie? Știm că
Energia electrică este: $\text{Watt} = \text{Volt} \times \text{amperi}$ și la
Ni f.e.m. minimă este $E = 2.4 \text{ volt}$, deci

$$\text{Watt} = \text{Amperi} \times \text{Volt}$$

pentru a găsi amperajul I ^(2.4) V amperajul min-
imul de grame de Ni ce trebuie depuse într-o
oră (1000 grame) prin ce se depune 1 Amper/oră
adică 1,098 gr, avem:

$$\frac{1000}{1.098} = 911 \text{ Amperi, absolut necesari pentru}$$

a depune 1 Kgr/oră.

$$\text{ținând seama că: } Q = \frac{I \times \text{Amper} \times 3600}{n \cdot F}$$

Watti necesari vor fi:

$$911 \text{ Amp} \times 2.4 = 2186 \text{ Watti}$$

Știind că $1 \text{ H.P.} = 736 \text{ Watti}$ și dacă admi-
tem randamentul teoretic al curentului pentru

cantitatea de curent necesară putem afla
cantitatea de HP necesară; la Ni se lucrează
cu 75% randament de curent și cum avem
de fapt 1 HP = 700 Watti avem:

$$\frac{2186}{0,75 \times 700} = 4.5 \text{ HP}$$

Și cum 1 HP consumă pe oră ~ 2 Kgr carbuni
avem pentru 1 Kgr Ni pe oră trebuința de
carbuni 9 Kgr. Carbone. Cu modul acesta avem
posibilitate să ne dăm seama de costul combu-
stibilului cerut pentru 1 Kgr. Ni pe oră. De aici
se poate deduce costul și deci rentabilitatea.

O altă problemă ce se pune este: prea-
jucăm cu o fabrică și instalată și deci surso ele-
ctrice date și ni se propune să fabricăm într-un an-
muit timp o anumită cantitate de substanță și
să vedem dacă e posibil aceasta! Fie o instala-
ție de 1 HP și se cere să se dea la electrol
(de ex. într-o instalație de grevanoplastie) o anu-
mită cantitate de substanță pe un număr dat de

obiecte de o anumită suprafață pe un număr
 dat de obiecte de suprafață anumite. Deci pro-
 blema se reduce la câtă substanță poate depune
 instalația noastră: cum $1 \text{ H.P.} = 736 \text{ Watts}$ și
 presupunând că ceea ce în se cere este o *Nickelare*
 la care e neces de a f. e. v. ρ ; atunci instala-
 ția noastră ne dă: $\frac{736}{S}$ ρ *amperi*
 și presupunem că procesul este cunoscut (ie
 ex. *Nickelare*) și fie A cantitatea de substanță
 depusă de 1 *Ampere* într-o oră, revolementul
 88% și N fiind efectul folositor aneu:

$$M = \frac{736}{S} \cdot A \times \frac{88}{100} \times \frac{N}{100}$$

M este cantitatea ce o putem obține cu instala-
 ția de 1 H.P. Natural că dacă am făcut
 A într-o oră atunci formula devine:

$$M' = \frac{736}{S \times 2} \times A \times \frac{88}{100} \times \frac{N}{100} \quad \text{voltagul} \quad \text{câșilor}$$

Calculând cu numărul lor

Electroliza sărurilor topite.

În această categorie intră toate metalele alcaline și alcalino pământ. Noi ne vom ocupa în special de obținerea Na, K, Mg, Ca și Al.

Cantitatea de curent energie electrică, la electroliza sărurilor topite se transformă o parte în căldură pentru a topi sărurile, iar o parte se utilizează la electroliza propriu-zisă; randamentul relativ la curentul electric nu poate fi niciodată 100%. Cel mai ușor s'întâmplă să se realizeze electroliza Na și K.

Știm că la 1807 Davy a obținut Na făcând electroliza NaOH; dispozitivul fiind: o lingură de Pt ce conținea NaOH (sau KOH) pusă în legătură cu (+), și încălză conținutul pentru ca NaOH să se topirească; în masă topită fusese un fir de Pt legat cu (-) și trecând curentul NaOH se descompune

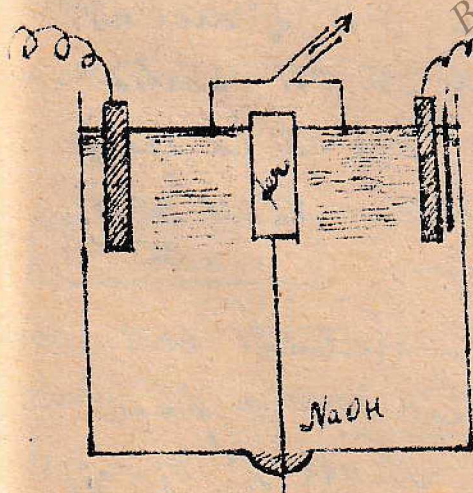


Se a indicat în suprafața finisă și arde
 în contact cu aerul dăind o flă-
 cară caracteristică prin arderea la aer.

 Altfel dispozitivul a lui Davy este o placă metalică
 de Pt legată cu (-) și pe ea un bloc de NaOH
 resp. KOH în care pătrundea un fir de Pt legat
 cu (+) trecând curentul electric și topind astfel
 blocul și producând electroliza. $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$ și depune
 la partea inferioară evitându-se astfel oprirea
 acestuia.

Inconveniențele acestor
 metode e că cantitatea de Na (K) este prea mică.
 Principiul aici a fost dat de Davy; de aici
 se să până la golirea în tehnică e o umor
 instantă. Astăzi Na se prepară din sărurile
 sale topite, mentenă fiind: NaOH
 resp. KOH, cl. Na (Cl K) și Na_2CO_3 , electroliza nu
 se face solutiilor acestor săruri pentru obfi-
 narea metalelor, ci pentru hidroxid, resp.
 cloruri, cloruri și percloruri.

Una desavantajă care-l prezintă pe OH e că la temperatură topirii sale descompune masa de Na metalic obținută, și cu cât temperatura e mai mare, cu atât viteza de disolvare crește și electroliza e iluzorie; aceasta era pierdută cea mai mare pentru introducerea în tehnică a acestui procedeu și toate îmbunătățirile au fost îndreptate în sensul, că temperatura să fie scăzută, păstrând însă masa de Na OH topită, temperatura cea mai favorabilă e $310^{\circ} - 330^{\circ}$ și a



este obținută de Pastner cu următorul dispozitiv: un vas de fier, un electrod de fier (negativ) introdus la partea inferioară; în vas se pune Na OH (respectiv KOH) și se încălzește pe o exte-

or pentru a putea avea masă topită și a nu

cheltui prea mult curent; de o parte și de
 altă a catodului sunt 2 electrozi de alumin
 de fer, ce sunt puși în legătură cu polul
 (+); se mai introduce un termometru. Se
 caută să se separe produsele obținute de
 poli: de aceea electrodul (-) se înconjoară cu
 un cloșet de fer, ce la partea inferioară
 prezintă o rețea și la partea superioară
 e închis, având numai un mic tub, pe
 unde iese H; trecând curentul electric NaOH
 se descompune în Na și OH; Na se duce la (-)
 între electrod și cloșetul de fer și, fiind mai
 ușor ca NaOH, se ridică în sus și deci nu
 e prea mult în contact cu NaOH; partea
 de jos a aparatului se răcește așa că la locul
 de intrare a electrodului (-), avem NaOH solid;
 randamentul de curent e 40%.

O mică modificare a aparatului lui
 Costner a fost făcută de Beeher: el face
 electroliza numai amestec de NaOH și H_2O , Na_2O .

acesta e introdus în industrie și Na obținut
 e foarte curat; avantajul acestui procedeu
 e că se evită micile explozii, care aveau loc
 la procedeu Castner, din cauza contactului
 a mici părți de Na cu aerul dela partea
 superioară. În afara de aceste dispozitive
 mai avem la Butterfield dispozitivul Rathe-
man și Guter sau prin atingere: adică
 electrodul (-) alba vine în contact cu man
 topută. Dispozitivul constă dintr-un vas
 de fier, în care se pune NaOH, și care se
 topește cu ajutorul căldurii exterioare; la
 mijloc e electrodul (+), iar de o parte și de
 alta sunt electrozi (-), ce
 pot fi ridicați cu ajutorul
 unor resorturi; ridicarea se
 face când în lingura A se de pune Na; cen-
 titatea de curent e astfel socotită ca densi-
 tatea catodică $D_k = 10 \text{ Amp. / cm}^2$ rendimen-
 tul de curent este 60-75%, deci rendement re-



perior metodei lui Rastner.

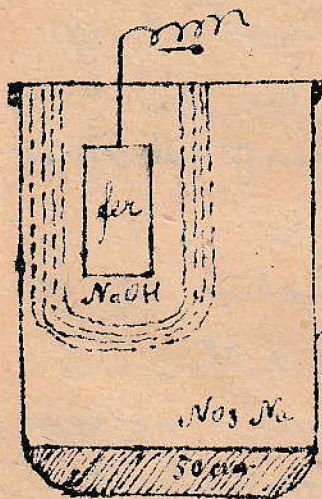
Începând de la 1830 în America se practică obținerea Na prin electroliza NO_3Na / punct de topire 313°C / după procedeul Garling (Philadelphia); se utilizează deodată 180 Kgr. sulpetru cu 96-98% NO_3Na (deci destul de curat). Prin electroliză Na se duce la (-) și NO_3 la (+) sub formă de $\text{NO}_2 + \text{O}_2$.



$\text{NO}_2 + \text{O}$ se culeg în turmuri, pentru a da NO_2H sau azoat de var $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pentru a da $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ ce se întrebuințează ca îngrășământ.

Dispozitivul Garling constă din: un vas de fontă izolat la partea inferioară cu un fel de strat de 50 m/m; pe la partea superioară se introduce un electrod (-) de fier, iar vasul de fontă servește drept electrod (+); electrodul (-) este înconjurat de diafragmă, ce constă dintr-o reșea de fier plină

în interior cu ciment Portland; Ca_3Mg ,
 MgO și argilă; Na_3Na se pune în
 spațiul (+) în afară de diafragmă; iar
 în interiorul diafragmei se pune NaOH
 topit, în greutate de 45 kgr; trecând curentul
 electric Na_3Na se descompune, iar gazele



rezultante, es pela partea
 superioară; după fiecare
 24 ore se adaugă 28 kgr
 sulfatru; curentul utiliza-
 zat este $I = 400$ amp și
 $V = 15$ volți. Diafragma
 ține numai 18 zile; Teore-
 tic ar trebui să se oblie

8,2 kgr de Na în 24 ore, practic însă se
 obține abia 3,6 kgr Na în 24 ore.

A treia categorie de săruri topite, din
 care se obține Na (respectiv K) sunt ClNa
 (ClK); această metodă a fost introdusă
 mult mai târziu, la 1855 de Antkiesen

și Bunzen. Farragay arăta încă de la 1834 că ar fi fost posibilă electroliza clorurii de sodiu. Pe Mathiessen îl preocupă obținerea Ca din CaCl_2 ; el a încercat să adauge ClNa și având Na în bac, să poată reduce CaCl_2 și astfel să obțină Ca liber; el urmează Ca; cu toate acestea a obținut Na și acesta prin acțiunea Ca asupra ClNa ; Desavantajele NaCl sunt înrinate naturii sale.

Sub acțiunea curentului electric NaCl se descompune: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}'$

ele sunt două elemente, ce au o acțiune puternică distinctivă asupra electrolizilor, Stiehl, Chamoter etc, eliberând Si și deci Na ar fi impurificat cu Si. Fierul, care rezistă Na, are desavantajul să e atacat de Cl dând cloruri; alii desavantaj e, că dacă electrozul (-) e înconjurat de un cloz metalic, $\text{Na}(K)$ ce se adună cu tubul metalic,

face o continuitate și deci un scurt circuit.

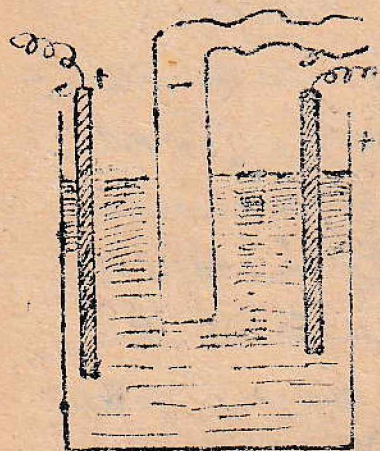
Deci e foarte greu de obținut astfel Na (19) din ClNa (Cl K). Aceste inconveniente specifică diapaquela care fost alăturată în parte de Grabau.

Afară de aceste dificultăți una este și următoarea: electroliza masei topite formate numai din NaCl ar trebui să se facă la 900°C și la această temperatură Na obținut se transformă în vapori (742°C) și pentru a evita aceasta e nevoie să se coborâșcă temperatura de topire; Grabau a obținut rezultate satisfăcătoare, adăugând la NaCl următoarele cloruri: Cl K , Cl_2K , Cl_2Si , Cl_2Ba , în proporție 1 moleculă clorură alcalină serară (Ca , Sr , Ba) la trei molecule clorură alcalină. Astfel s'a ajuns la o temperatură de topire de 650°C / inferioară temperaturii de fierbere a Na (742°C); după și adăugă amestecului și cea Cl K .

Condițiile sunt și mai avantajoase
și randamentul electrice se ridică la 95%
(asfel este 50%) Graham a imaginat un
procedeu tehnic pentru a tulădina diagra-
ma și deci inconvenientul atacării cha-
mistei și a formării (și metalice) filicierei
de Na⁺ și a întrebunțat o diagrafă de
Na⁺ și solidificată.

Se ia un vas de electroliza, se introduce
la electrozii de carbon, ce constituie polul +;
la - se introduce un tub de fier, care
este catodul, și care la partea superioară
are un tub lateral, pe unde curge Na⁺ topit;
de o parte și de alta catodul este prevăzut
cu aripi metalice, care se pot răci delo este.
răd și prinți un curent de aer sau cu
gă; din această cauză se depune pe aripi
aripi în interior o masă solidă de Cl⁻ Na⁺ și
care nu ajunge până la diagrafă.

Se face electroliza Cl⁻ Na⁺ și Cl⁻ se dă la (+)

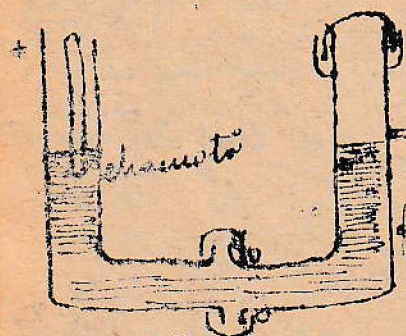


iar NaCl (-) și Na fiind mai ușor decât
masa toată de ClNa , se ri-
dica mai sus, și atinge la
partea superioară și curge apoi
prin tubul lateral și se scurge
în petrol. Acidul sulfuric de ri-
dica la 95%; Na pur și
nu conține elemente alcaline
terestre Ca , Sr , Ba și în cazul
adăugării (la preparare) a KCl , maximum
de impurificare este 3%. A core nu are mare
importanță.

Un alt dispozitiv este cel a lui Borchers.
În acest dispozitiv nu se întrebuințează di-
aplegma, ci un alt sistem; un tub în formă
de U cu o ramură de chamotă (care con-
țineare de electricitate) și alta de porțelan; în
ramura de chamotă se introduce un electrod
de carbon, ce se leagă cu (+), iar (-) e legat
de ramura de porțelan; pentru ca numărul curent

rilor să fie perfectă de întreținere și
câștig de fer; pentru a evita curgerile
la locul de împănare (noduri) se adătează
un canal, pe unde circulă gazele, și se li-
difică substanța topită. Partea superioară
a ramurii de fer (-) e prevăzută cu un clo-
pot, ce separă Na de aerul atmosferic; Na
obținut se ridică de sus topit curge în petrel;
cu acest dispozitiv randamentul e 20%.

Acți cel mai bun dispozitiv e tot a lui
Graham.



Dat fiind, că substanța Cl Na este cea
mai răspândită pe pământ,
și a căutat a se utiliza nu-
mai Cl Na; și a recurs la
fer procedeu de preparare a ali-
ailor de Na; încă dela 1834

Stia Faraday că K împănă cu Pb și alia,
dând un aliaj de Pb, cu cam 40% Na
masă sa; acest fapt a fost folo-

sit de el să controleze datelo unui vol-
tmetru cu Cl Na și a întăritat Pb topit
'ce era era horibil când Cl Na se topesc / la
polul (-); astfel Na ce sare era lăsat de
 Pb în masă formând aliajul.

Acest aliaj nu-i tinsă perfect molecular;
 Pb nu se poate alia cu orice cantitate de
 K și maximum de K ce-l aliază este 40%
Rendimentele însă nu au concordat din cauza
că o parte din K nealându-se cu Pb se
perdea.

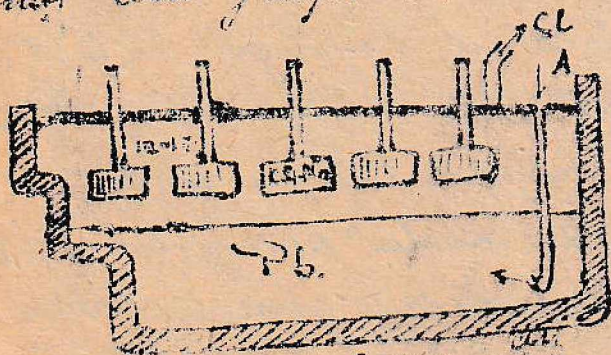
Acest fapt știut de Faraday, l-a utilizat
la 1883 Vantini; dacă în masă electroliti-
lor (Cl Na) sau (Cl K) se ia Pb topit 327°C
la catod, prin electroliză Pb nu absorbi
respectiv Na și se va forma un aliaj; el
a obținut cu modul acesta aliaje cu 20%
 Na și fiindcă catodul era imobil (absor-
ția Na făcându-se la suprafață); Na ce
nu rămânea, este absorbit și refăcea Cl Na

sa cu electroliza este uzurata.

La 11.95 Hulin propune ca la catodul de Pb sa se introduceaza la electroliza pe la un NaCl si caza Pb Cl₂, astfel se poate ajunge la un aliaj cu 30% Na.

Un dispozitiv practic este al P. 8 Schergerprocess care in care Pb'e in continua miscare.

Un mas de gindire de caracanta de forma de unci jos, in interior punandu-se un strat subtire de 12-15 cm de Cl Na; in acelasi timp stratul de Pb e pus in legatura cu polul (-); Cl Na putandu-se o serie de arazi, formati din grafit Acheson, la constitutie polul(+)



Totul este acoperit cu un capot rezistent la temperatura, la care lucram; se face

electroliza polul(+) se duce Na care este absorbit de Pb, dandu-se aliajul Pb Na; la polul

(*) Se duce și ce este prin un tub lateral, e
cules și imbuturizat la fabricarea hipocloritului.

Grindă m. tuc de cor, terminat cu oțel cu
Nichel, ce pătrunde prin A, și introduce vapori
 H_2O ce trec prin masa de aliaj Pt - Na și
asemenea:



deci în acest procedeu catodului $NaOH$, restul
naurilor de apă este de a scoate Na din
 $NaPt$ și să ne dea $NaOH$; de asemenea de
a menține în mișcare catodul spre a absorbi
cât mai mult Na .

Se lucrează cu 8000 amperi și 700 volți; den-
sitatea anodică $DA = 2,9-3$ amp/cm² și rend-
amentul de curent 93-94%. Pe fiecare oră
în condițiile date se obține 11 kgr de $NaOH$,
cecare face 260 kgr $NaOH$ pe zi.

O observație, ce a făcut a Hober este urmă-
toarea: întotdeauna, când se face electroliza
sărurilor topite sau soluțiilor de $ClNa$ (reg. Na

Na (Cl) se duce la (-) și ci la (+); el este întrebuințat
în fabricarea hipocloritilor (de ex clorura de var);
înău aret produceu un toată cantitatea de Cl
combina cu CaO, ci clorura merge mai încet;
parte din Cl dela (+) trece în Cl₂, căci
$$2HCl + O \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$$

ceasta este o acțiune reversibilă, care este tocmai
așu nostru, căci Cl dela (+) sub acțiunea va-
porilor de apă se transformă în HCl și O (acela
ucri l-a observat și Lorenz la electroliza
în Cl₂ (topotă; prima condiție e ca Cl să fie
perfect uscat; în cece privește impuritățile
au mai o influență asupra NaOH format,
atunci Ca și Mg la electrolize trec în aliaje
de Ca Pb respectiv Mg-Pb, și cu apă dau Ca(OH)₂
și Mg(OH)₂ și se depune.

La ficare 25 tone de NaOH arent avem 1 tonă
de impurități și produsul obținut corespunde
la 97,4 - 97,6%. NaOH, H₂O și 1-1,2% CaSO₄
In acest procedeu se utilizează cam 3000 H.P.

pentru ca randamentul electrolizei să fie mai mare s'a propus să se adauge Cl Na ; clorul de Pb ce s'a adaugat în urină din cauză că Pb merge la (-) în același timp cu Na , ceea ce aliajul să fie mai rezistent. Cu toate acestea metoda a ajuns la un randament superior lui 30% (Procedeu Hulin)

Prepararea Calciului

Alți metal, care se prepară în mare cantitate pe cale electrolitică este calciul.

Pentru prima oară Faraday l. a preparat (1834) din Ca Cl_2 ; el însă n'a insistat asupra procedurii tehnice.

Brusen & Mathiessen la 1855 au dat un procedeu tehnic: ei au făcut electroliza Ca Cl_2 , Sr Cl_2 , Ba Cl_2 și au căpatat Ca , Sr , Ba ; neconveniențele acestor experiențe erau că întrebuințau polii de carbon de suprafață mare, și se observa plăcări de Ca ; aceste plăcări se datorau faptului că el autenă și c parte

din Ca la (+) și gaztărilor cu Ca (-) Ca se
nimic în levatură cu unu ardeu și un
le mai obține în cantitate mare; Ca urzând
la (-) și la (+) se transformă în $\text{Ca}(\text{OH})_2$
și CaO și obține în forma o crustă, care un-
tes registrată și electriciză însete.

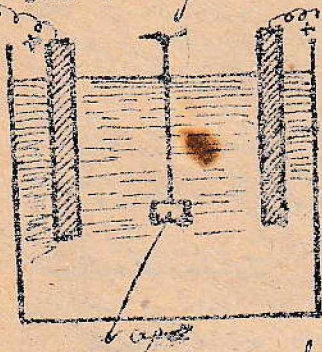
Ellei Virgin, la 1898 Moirson prepara Ca
din CaCl_2 și obține un produs cu 98,9 -
99,2% Ca , deci un produs foarte curat.

Avantajul ei este pregătita metoda lui Moir-
son era, că în locul catodului de suprafață
comun, el a luat un fir de fier foarte sub-
țire; Recurând ardeu la fir formând un
strat subțire, pe care se depune în urme
la mai mult. Aici ca și la Na trebuie
ca temperatura, la care se topescustă
primul (CaCl_2) să fie inferioară tempera-
turii de topire a Ca , în caz contrar masa
de Ca intra din nou în electrolit și refacă
 CaCl_2 sau se divide în părți mici.

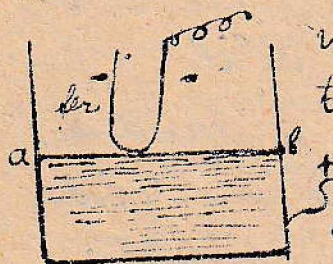
Se uzează Ruff și Plato au propus (la 1902)
să se facă amestecul 93,5 părți de CaCl_2 - 16,5
părți de CaF_2 ; amestecul are temperatura de
topire 660°C pe când a Ca este 180°C . Moduri
de electroliza și aranjamentul: fie 2 electrolizi de
cărbone ce sunt legați cu polul (+) și la
mijlocul lor e un fir de fier legat cu (-);
deci densitatea catodică la fier e mai
mare. În apropierea vârfului catodului
temperatura este coborâtă prin agitarea
unui curent de apă. Se introduce amestecul
de la sus și legându-l de la început
(+) cu (-) cu agitarea unor fire subțiri
de carbon (de lămpi de iluminat), ele se în-
călesc și prin căldura dată de ele se to-
pesc amestecul; în urmă se produce
electroliza la (-), obținându-se un produs
alb cu 99,2 - 99,6 Ca și cu densitatea
2,2 - 2,4 mai mică ca Au ; se topesc la
 780°C ; impuritățile cu Mg și Al , Si și O_2

impiedică calcinării de a fi masă compactă și deosebi se menține ca materiile prime să fie curate.

Un alt procedeu e acel întrebunțat la Batterfeld după P. Wöhler (brevet 155433); electrolitice este acelaș ca și în cazul precedent (cu Cl_2 și Ca Fe); fie ab suprafața electrolitului și fierului unde se descompune catodul de fier, deci adăugând numai



electrolitul se face electroliza și Ca se depune; electrodul (-) de nichel în Ca și de fier, se face un punct de Ca și tot ridicând Ca se tot depune pe Ca astfel ca fierul e un electrod auxiliar, catodul propriu zis fiind format din Ca ; se întrebunțează o densitate catodică de $\Delta u = 50 - 250 \text{ Amp./cm}^2$



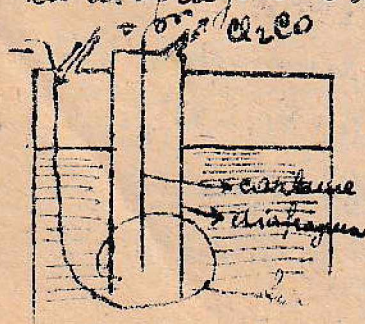
Prepararea magneziului

Magneziul a fost obținut de Faraday la 1834 din MgCl_2 topit. La 1852 Bunsen obține Mg din MgCl_2 utilizând catodul de cărbune (Vezi dispozițiunea pe 2^a); e mai bine de întrebunțat carnalita

($MgCl_2$, KCl , $6H_2O$) fiindcă se topescă mult mai ușor decât $MgCl_2$. Alți desavantaj ai $MgCl_2$ e că sub acțiunea temperaturii se transformă în oxidură de Mg în oxid de Mg , ce împiedică depunerea Mg :



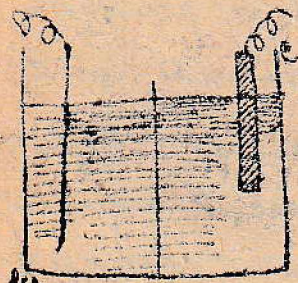
care nu e proprie pentru electroliză și apoi dă $\rightarrow MgO + HCl$ la (-) avem MgO , ce vine în urma lui îngrăște în masa electrolitului și nu se poate curăța; de aceea se întrebuințează în special carnalita. Un desavantaj al Mg preparat în atmosfere indiferente ce împiedică această ordine. În această privință avem dispozitivul lui Fischer și Gruetzel. Fischer la 1882 lucrează astfel: ia un vas de porțelan acoperit la partea superioară ^{prin} care intră un fir de fer legat cu polul (+); la mijloc e diafragmă, în mijlocul căreia intră un baston de cărbune, legat la polul (-); la diafragmă avem un tub lateral, pe unde escăpă Cl_2 și CO ;



prin el se duc gazele de iluminat în spațiul catodic, împiedicând astfel arderea magneziului. Vasul este de porțelan. Absolut identic este dis-

vat cu Al_2 depus se acoperă cu Al_2O_3 care poate proveni
fie din transformarea Al_2Cl_3 în Al_2O_3 , fie că carnalita
este impurificată cu ceva SO_4 Al_2 după cum a urătat
Cattel căci $\text{SO}_4 \text{Al}_2 + \text{Al}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$; aceasta reacție
este violentă și se produce imediat. Pentru a îndepăr-
ta acest inconvenient se schimbă electrolitul în: zahăr,
faină, Cl NH_4 , pentru a transforma $\text{SO}_4 \text{Al}_2$ în Al_2Cl_3 .

În laborator prepararea Al_2 se face astfel după Cattel;
într-un creșet se separă electrolitul în două părți cu
diapragmă formată dintr-un capac de creșet; în spa-
țiul anodic se introduce carbonul (+), iar dincolo (spa-
țiul catodic) un fir de fier negru lucios; la capătul de jos
se introduce carnalita, se încălzește pentru ca masa să
fie fluidă; se trece în urmă un circuit de 6 volți și cu
o densitate catodică: $D_c = 1000 \text{ Amp/cm}^2$ se sfârșimă cu-



gătit după răsire și la partea inferioară
a ferului găsim Al_2 depus, sunt suficienți
3-4 acumulatori și randamentul ele-
ctric al electrolizei este 90-95%.

Fabricarea Aluminului.

El a fost preparat de Wohler la 1822 întruind:

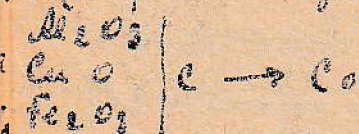


materia obținută este o pulbere de culoare cenușie, prețul unui Kgr era 2500 Lei. La 1850 Saint Claire Deville prepare Al reducându-l N cu Al obținându-l și NaCl; el este ajutat în cercetările sale de Napoleon și la 1855, la expoziția din Paris, el expune 20-30 Kgr Al cu 2000 Lei Kgr (măsurat încă argint cu pământ). De la această dată începe să fie preparat pe cale electrolitică de Bunsen, care la 9 Iulie 1854 comunică această descoperire de Științe din Berlin, în același an St. Claire Deville comunică la 14 August Academiei de Științe din Paris prepararea Al pe cale electrolitică. Materia primă întrebuințată era argila (Ușura dublă de Al și Na); Al Fe₃; 3 Na F ca se găsește în ston naturală în Groenlanda la Fongtut confiu, cova Al₂O₃. Prețul Al scade vite. La 1887 Herauld prepare Al la Montbousen și la 1889 Hall la Pittsburg și prețurile scad până la 200 Lei Kgr. Înaintea războiului ajunseser prețul 2-3 Lei Kgr. În afară de aceste procedee electrolitice la 1884 exista procedee fratilor Conley care electroliza un juos red. La 1816 Pepys încearcă a transforma fierul în otel, difuzând carbonul în fier; bazat pe această lucrare fratii Conley încearcă să prepare Al din oxid de Al la temperaturi înalte.



nu a reușit însă, Al fiind impurificat în special cu carbon de Al = Al₄C₃ și au fost nevoiți să amestec

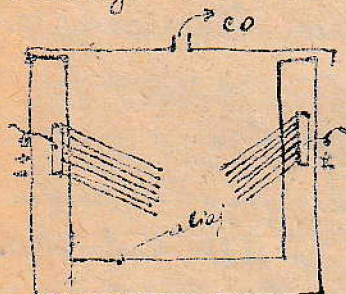
pe (respectiv oxiziilor CuO , Fe_2O_3) și obținem



și aliaje de Al, Cu și Fe. Dispozitivul este următor: 4 grupe mari ce sunt puse în legătură cu fire de Cu prin care se ducă curentul;



acși fiind un procedeu termo-chimic putem utiliza curentul alternativ. Cu și Fe redusi de cărbune de ossează cu Al în formă de aliaj la partea de jos;

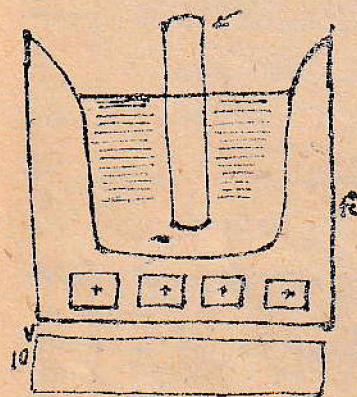


Se lucrează cu 5000 amperi și ca electrozi sunt 6-9 batoane de cărbune (35-65 mm diametru). Aliajul Cu-Al conține 14-20% Al iar cel de Fe-Al conține 15-17% Al. Pentru fabricarea unui kg de Al sunt necesare 50 H. P.

Procedeu electrolitic a lui Hall din Pittsburgh (America) Dispozitivul constă dintr-o bob de fer, la partea inferioară având un strat de 10 cm. cărbune (f). Procedeu prezintă urarele avantaje de a lucra intermitent, numai o bob fiind în funcțiune, iar celelalte lăsându-se să se răcească, pentru a fi golite și din nou impleute. Al este un conductor de electricitate; deasupra este o tablă de fer de 10 cm. înălțime. În interior se pune un strat de pulbere de coes cu gudron/ce conduce electricitatea/; în această

unui sunt 4 anezi, fiecare format din câte 10 bastane de carbon; la partea superioară este carbonul (-). Substanța, ce o electrolizăm se introduce în apă și anume criolita cu Al_2O_3 ; se mai adaugă uneori $AlFe_3$ sau $CaFe_2$ pentru ca temperatura de topire să scadă; aceasta în procesul Hall este 1035° iar în cel a lui Heroulet $800 - 900^\circ$; trebuie ca temperatura să fie inferioară celei de 1100° . Dimensiunile băii sunt: 1^{m} în lungime, 1^{m} în lățime; fiecare anod primește 250 amp. și având 4 serii a 10 anezi, avem:

$4 \cdot 10 \cdot 250 = 10000$ amp.
Se face electroliza și în timpul ei Al se ȋȋară; dacă se mai adaugă diferite metale sau oxizi lor, se obține aliajele metalelor corespunzătoare: La procesul Hall se pune pe deasupra masei topite un strat de carbon, care are de scop de



a proteja pe lăcrători de temperaturi înalte, provocate prin radiație; prin aceasta se câștigă și căldura, care altfel s'ar radia; de asemenea se evită curățirea contactului (-) cu aerul și astfel oxidarea acestuia (ce s'ar strica ușor); de asemenea când se introduce noi mase de Al în timpul electrolizei, acestea perd H_2O și se coboară în masa fluidă, iar praful de carbon revine la suprafață. Voltajul e de $5^{v}, 5$; lăsa de carbon întreținută timp de la 5-6 luni. Rendimento e de 70%.

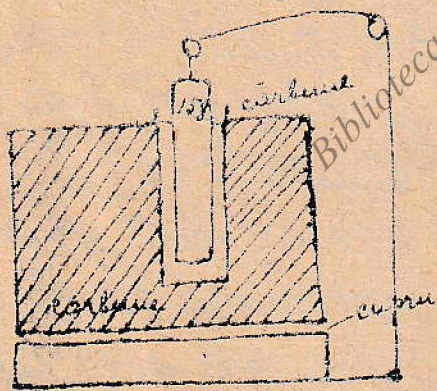
În 24 ore cu 7500 amp - 5,5 volți se obține 43,8 gr. Al.
acidă 4,2 gr. Al pe care s' amestecă. Se întrebuințează 30-
33 HP pentru un kg Al. Beinsien în 1854 (9 Iulie) pre-
pare Al din $AlCl_3$ și NaCl; Al se prepară cum ușor
cu Al, căci amestecul se topește la 200° . La 14 August 1854
H. Saint Claire Deville comunică deosebiră acest lucru
(prepararea Al). Al obținut e în stare de pulbere. Ma-
terialul cel mai propriu de preparat Al este Al_2O_3 ;
primul, care a bătut cu i se poate face electroliza a
fost Davy în 1807, dar surse de electricitate era prea
mică și n-a putut obține rezultate tehnice.

La 1888-1890 Heroult face electroliza Al_2O_3 și
observând ca temperatura e prea înaltă, adaugă cry-
olita, care să scade temperatura de topire.

Studii făcute de Richards arată, că, făcând electro-
liza numai a oxizilor la temperaturi înalte, nu se
mai obține ca polul (-) Al și Na; de asemenea, se în-
crystalează ceea ce electrolizează, și oxidul de Al.

La 1897 Heroult și americanul Hall face electroliza
 Al_2O_3 și obțin un aliaz de Al cu Cu. Adevărate invenții
tehnice au fost făcute de Heroult și R. Kiliani la
Neunkirchen în Suedia pentru prepararea Al curat.
Aici la sta. lor dispoziția căderii de apă și aveau
1500 HP prin turbină de apă și auveau: 2 turbine
a 600 HP și una 300 HP, având 245 Tururi pe mi-
nut. Curentul avea 7-8 volți.

Încercări cu anode care fost făcute de Hahn, Tinsley și au înscut de succes, cum se poate vedea din tabel. Se au înscut la obținerea de Al caustic depinde de concentrația soluției, care este făcut din carbonat și serveste tot odată ca rol (+) polul (+) este de carbon. Blocul de carbon (-) stă pe o masă de Cu care servește a face legătura bine cu (-); totul este în cu un strat de Charnat și la partea inferioară a plăcii de fontă, ce are rolul de a ridica una scoboră polul (+); la înscut distanța între poli este 0,5 cm. Curentul este 300-400 amper și 7-10 volți; se introduce electrolitul format din apă, Al, Fe, NaOH.



10% Al₂O₃ și apă de Fe, Al (ce provine din prepararea de liti artificială). Cryolita naturală Al₂Fe₂Na₂ se găsește în granulada de sud (Jocostul) care nu se utilizează cu impurificată cu SiO₂ și Fe₂O₃, care după la electroliza și Fe impurificând Al. Pentru aceasta se întrebuințează cryolita artificială.

Cryolita granulada			Cryolita art. ficiale		
SiO ₂	3,10	4,08%	0,20	3,20%	Al ₂ Fe ₂ 96
Fe ₂ O ₃	0,23		0,03		
H ₂ O	0,75		3,50		
Al ₂ O ₃	22,30	95,9% Al ₂ Fe ₂	31,5	83	NaFe 2
Na ₂ O	42,50				

în acest tablou se vede că SiO_2 e găsită de două ori mai mult în Cryolita artificială decât în cea naturală.

Alt avantaj este că $AlFe_3$ e mai mult în cazul cryolitei artificiale; deosebind impurificarea de FeO_3 e mai mică la cea artificială. Cryolita artificială se obține plecând de la aluminatul de Na tratat cu HF:



$Al(OH)_3$ se obține plecând de la Bauxita (Al_2O_3) impurificată cu 20-25% Fe_2O_3 și 1-5% SiO_2 .

Pentru a obține $Al(OH)_3$ - respectiv cryolita - și pe de altă parte pentru a face electroliza Al_2O_3 , putem pleca de la cryolita naturală sau de la Bauxita și $CO_3 Na_2$:



acesta e un procedeu de preparare a $Na(CO_3 Na_2)$ după Thomson. Dacă $Al(OH)_3$ prin încălzire, se ducă apă și răsunare Al_2O_3 . Cu unii mici părți din Al_2O_3 se obține plecând de la cryolita naturală încălzită cu $CO_3 Ca$:



$Al(OH)_3$ intră în soluție, $CaFe_2$ se precipită și servește

la prepararea sticlei tulburi. Si avem $Al(OH)_3$ si amest-
gata până ca are 33° temperatură; si tratăm în curcăt cu Fe_2
si avem:



O primă condiție e că Al nu trebuie să se ridice la
partea superioară; se ajunge la aceasta mălăngând $AlFe_3$.

La densitățile Al metal și ale electrolitului, la stare
solidă și topită: Al (topit) ~ 2.54 , Al (solid) 2.66.

Kryolite (topită) 2.08. Kryolite (solid) 2.92.

Dacă se adaugă încă ceva $AlFe_3$ (cu exces) greutatea ge-
nerală scade la 1.97; dacă se face electrolitul din kryolit
 $AlFe_3$ și Al_2O_3 (maximum 20%), atunci densitatea de 2.94.

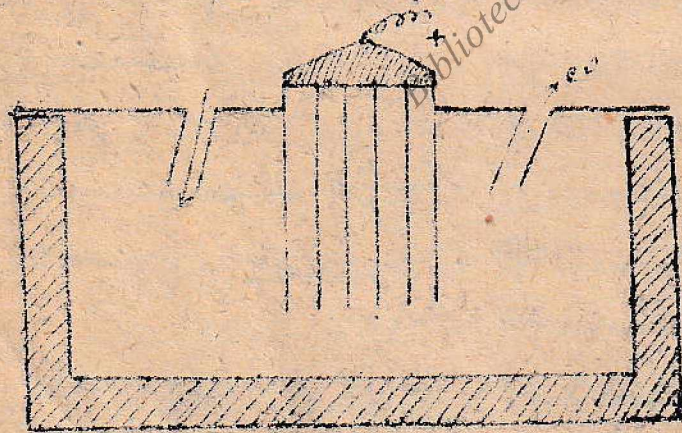
Deci Al e mai greu ca electrolitul și nu se va ridi-
ca în sus, ci va cădea la fund. Al_2O_3 după pro-
cedeele descrise e compus din: Al_2O_3 - 99%, SiO_2 - 0.18%,
 Fe_2O_3 - 0.035%, Na_2O - 0.5%, restul apă- H_2O .

Experiența lui Baker și Geisbert au fost făcute de
datele următoare: au luat 100 gr. kryolite artificială
+ 300 gr. Al_2O_3 și le-a pus în vasul descris mai sus;
le-a lăsat 10 minute urcării voltare (400 amp. - 72 v);
pe urmă introduce rezistența, făcând un voltaj de 7 v.

- 172 -

480 Amp.; la început anodul era depărtat de $0^{\text{cm}}.5$;
cu legea electroliza s'a durat 315 minute și intensi-
tatea medie era de 336 Amp., iar suprafața a-
nodică de 100 cm^2 , deci 3.36 Amp/cm^2 ; culoarea de-
coloratului era la început roz închis, apoi se deschi-
de; în timpul electrolizei s'a adăugat Cryolita și
 Al_2O_3 așa că în total am avut: 2185 gr. Cryolita
și 1254 gr. Al_2O_3 și s'a consumat 265 gr. Al ; deci un
rendiment de 44,8%. Ei am reluat experimentele cu
cantități diferite; așa că dăna oară iam 1000 gr. Cry-
olita artificială + 200 gr. Al_2O_3 și am topit masa
la 70 volți / 400 Amp. Eu are electroliza fura 290 mi-
nute și în timpul ei s'a mai adăugat din alutbele
așa că la sfârșit era: 1885 gr. Cryolita cu 1127 gr.
 Al_2O_3 ; intensitatea medie fiind $I = 310 \text{ Amp. și d.}$
 $\text{d. p. } 7-10 \text{ volți.}$ (la sfârșit se ridică d.d.p. la 10
Volți, cîci se face o sferă de Al , ce ridică consumul
de curent). După legea lui Faraday trebuia să se
decură 497,5 gr. Al și de fapt s'a obținut un
bloc de 230 gr. Al ; însă în electrolit a mai rămas

40 gr Al/deci în total 270 gr Al cu un randament de 54,3%. Rezultatele acestora sunt inferioare acelor a lui Herault și a lui Hall, prepararea după procedeele Herault și Hall și procesul electrochimic cryolitic cu rezoluție Al_2O_3 (10-20%) cu ajutorul curentului electric continuu, spre deosebire de procedeele Hall, unde e curent alternativ. Dispozitivul Herault utilizat azi în practică este: o cutie cu fer cu dimensiunile 1^m 50 lungime, 1^m lungime și 0^m 5-1^m adâncime; cutia e căptușită cu cărbune sau conductivă; la partea superioară este un capac cu o



deschidere, pe unde
se găsesc în su-
peral CO. Într-o
fer de la deschidere se
introduce amestecul
cryolitic și
 Al_2O_3 pe deasupra

se pot vedea și laele curge formate din 6 electrolizi de
cărbune de dimensiunile 35 cm x 35 cm și 40 mm înălțime;

bi-gesta are disolvată în ea 10-20% Al_2O_3 ; con-
ținutul în carbonat este la 300-400 mg. și densitatea
anodică e dela 0,8-1 dm^2/cm^2 , voltajul e de 6 v.

Al se oxidează la poartă inferioară și tempera-
tura este dela 800-900°C tot timpul electrolizei.

Al se strânge sub formă topită și se scote cu
ajutorul unor linguri și se toarna în formă de pr.

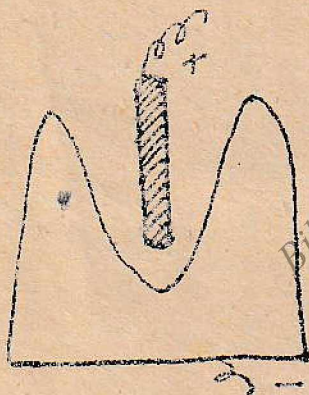
Al astfel preparat este curat și dă o analiză
lui Maillon compoziția lui este: Al - 98,82%,
Fe - 0,27%, Si - 0,15%, Cu - 0,35%, Na - 0,10%,
P - 0,41% și un mic de azot. Al nu trebuie

să aibă mai mult de 10% Fe_2O_3 , 0,4% C și
puțin 0,8% Si. Pentru un kg Al se consumă
50-30 HP cel mult; pretul unui kg oțel
într-un de rășină la 2 lei kg.

Procedura Bradley. În acest procedeu un
anod crescut de carbon cu un mic Si, acesta
fiind înlocuit de o placă metalică legată
cu (+) și (-) se măsoară un număr de Al, se face
o substituție și se introduce C (+) și produce un

voltare și o parte se topesc. Se electroлізуază și
se capătă Al. .

Apare de Al₂O₃ cu cryolite și intruvințiază
și sulfura de Al și anume sulfura de aluminiu
și Na, Al₂S₃ Na₂S = Al₂S₃, 2Na₂S. Procentul a
fost imaginat de Taurigen și l-a vândut la
Neuehausen, care probabil că lucrează după el.



de aceea Al conține și ceva S.
La început se preparau aliaje
de Al, căci nu se putea obține
Al curat. Azi se obțin aliaje
intentionat și nu astfel de
aliaj este cel de Al-Mg și
magnesium și obținut astfel.

se ia carnalita curățată și se încălzește
la 105-106° C ca să se piardă apa; qu
se face electroliza într'un vas, se are la fa
Al topit; Al se dăce și Mg cu Al se aliază
Un alt aliaz este Al Cu obținut de fabr. c.
Londra - France Paris; se face electroliza Cu

