

412



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota 11 286199

Inventar 726101

PETRU BOGDAN

PROFESOR UNIVERSITAR

C H I M I A

CLASA 6-a SECUNDARĂ

Aprobat de Ministerul de Instrucție cu No. 281 din 16 Mai 1936,
pe baza avizului Consil. permanent No. 549 din 15 Mai 1936.

Taxa timbrului didactic de 5% pentru acest manual s'a plătit
direct Casei Corpului Didactic conform deciziei No. 3660/923.

Aprobat de Com. Rep. cu No. 146333
Plătit taxa Ad-pta F.nanc. cu Reip. No. 17819



EDITURA „CARTEA ROMÂNEASCĂ“, BUCUREȘTI

9540-3-936-Ed. I

Biblioteca Centrală Universitară

RECUPERAT

Cota

Inventar

075.3/12679

726101

11286199

PVA 4/01

I. COMPOZIȚIA SUBSTANȚELOR ORGANICE

Experiențe. — 1. Incălzim la roș, în tubușoare închise la un capăt, diferite substanțe cari se găsesc în animale ori plante. Incălzim de exemplu, tărațe de lemn, zahăr, amidon, pene de pasări, bucățele de albuș de ou răscopt. Vom constata că rămâne un rest de cărbune în tubușor.

2. Punem un bastonaș de lemn, în acid sulfuric concentrat. Se carbonizează.

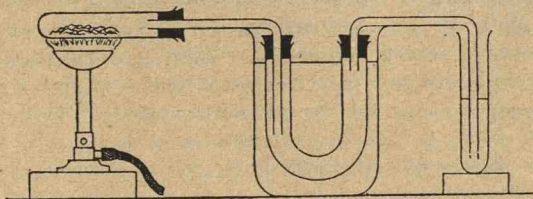


Fig. 1.

Lemnul se carbonizează și când îl ținem într'o flacăra.

3. In prubeta orizontala fig. 1 se pun 2 gr. de pulbere de zahăr ori amidon și 10 gr. Cu O uscat. Prubeta este făcută din sticlă greu fuzibilă. Substanțele gazoase rezultate sunt trecute prin un tub în formă de U răcit cu apă și prin apă de var pusă în prubeta verticală dela capăt. Se constată că în tubul U răcit se condensează apă, iar apa de var este tulburată. Substanța a fost arsă de O din oxidul de cupru; Hidrogenul din ea a dat naștere la apă, iar C la CO_2 .

Prin aceste experiențe am arătat că substanțele încălzite cu Cu O aveau C și H . Se zice că am făcut *analiza calitativă* a acestor substanțe în ce privește C și H .

Se poate cerceta dacă o substanță are Cl , S , N etc. Se constată astfel că toate substanțele *organice* au *Carbon*.

Bucata de cetire. — Până prin 1929 se cunoșteau vr'o 200.000 de combinații de-ale Carbonului și numai vr'o 25.000 de combinații ale tuturor celorlalte elemente luate la un loc. Unele din combinațiile Carbonului având legături cu regnul mineral, cu materia neînsuflețită, se studiază în chimia minerală; așa oxidul de Carbon, anhidrida carbonică, carbonații, sulfura de Carbon etc. Numărul lor este foarte restrâns, în comparație cu numărul total al combinațiilor Carbonului. Această împrejurare justifică studierea combinațiilor Carbonului într'o Chimie aparte, pe care unii o și numesc *Chimia combinațiilor Carbonului*.

Sunt și alte motive cari au făcut pe Chimisti să grupeze într'un studiu deosebit combinațiile Carbonului. În adevăr reacțiile în Chimia minerală se făceau ușor, uneori chiar cu violență: trecând o scântee electrică printr'un amestec de 2 vol. hidrogen și 1 volum de oxigen, ori prin volume egale de H și Cl combinarea se face cu explozie. Tot așa dacă apropiem de aceste amestecuri o flacăra. Cu asbest platinat introdus în amestecul de Hidrogen și Oxigen avem combinare cu explozie, iar amestecul de H și Cl expus la lumina solară ori la cea de Magneziu care arde dă HCl cu defonație violentă. Turnând pulbere de As , Sb ori Bi în Clor, corpurile acestea se combină cu Clorul cu dezvoltare de lumină. O soluție de NO_3Ag în apă tratată cu o soluție de ClNa dă imediat precipitat de ClAg . Din dezvoltările ce urmează vom vedea că de multe ori trebuie să încălzim unele comb. ale Carbonului ore întregi ori chiar zile, ca să putem obține cantități apreciabile de corpuri rezultate din reacție. Combinațiile Carbonului arată *rezistență* mai mare la reacții, sunt mai *inerte*.

Tot așa substanțele anorganice rezistă la căldură și la influențe fizice mai mult decât cele ale Carbonului.

În 1675 un chimist francez *N. Lemery* a publicat cartea intitulată *Cours de Chimie*. El întâiași dată a făcut deosebire între substanțele *minerale* și cele extrase din *organele* plantelor și animalelor. Aceste din urmă fură numite *substanțe organice*. Multă vreme s'a crezut că numai substanțele minerale pot fi preparate de oameni din alte corpuri minerale și că *substanțele organice* se produc numai în organismele animale sau vegetale în procesele vitale sub influența unei puteri misterioase, căreia i s'a dat numele de *putere vitală* (*vis vitalis*).

Multă vreme substanțele organice fură studiate într'o chimie aparte numită *Chimia organică*; se credea că omul nu poate prepara combinații organice pe cale artificială, adică în afară de organismul animal sau vegetal.

În 1828 *Woehler* a reușit să prepare o substanță organică, *Urea*, din una anorganică din *isocianat de amoniu*.

La 1856 *Berthelot* prepară formiatul de K trecând CO peste KOH încălzit; tot *Berthelot* a reușit să prepare o altă substanță organică, acetilenul din C și H sub influența arcului voltaic, produs între doi electrozi de Carbune, într'o atmosferă de H.

Din acest moment a trebuit să fie înlăturată credința în puterea vitală și s'a putut constata că *substanțele organice*, în reacțiile lor, se supun aceluiași legi ca și cele *minerale* ori *anorganice*.

Totuși și în puterea tradiției și din cauza marelui număr de substanțe organice, chimiștii au continuat să studieze deosebit *corpurile organice* în *Chimia organică*. Cu timpul s'a putut constata că toate *substanțele organice* au *Carbon*. De aceea s'a păstrat numele de *Chimie organică* pentru *Chimia combinațiilor carbonului*.

Dacă la început s'au cunoscut numai combinații de Carbon extrase din plante și animale, astăzi constatăm că din cele aprox. 200.000 de corpuri organice cunoscute, cele mai multe sunt preparate în laboratoare. Enormă majoritate deci a combinațiilor organice nu-și au origina în plante și animale. De aici se vede marea însemnătate a lucrărilor de laborator, unde se prepară și se studiază substanțele și li se fixează și aplicațiile. Uzine de produse chimice, minerale ori organice, fără laboratoare nu se pot concepe.

Chimia organică este deci chimia combinațiilor Carbonului.

II. ANALIZA SUBSTANȚELOR ORGANICE

Această analiză are un îndoit scop :

1) de a hotărî dacă o substanță este ori nu o combinație a Carbonului. În acest scop se face o analiză *calitativă*, încălzind substanța pulberizată cu oxid de Cupru și conducând gazul rezultat prin apă de var. Dacă substanța are Carbon, acesta cu oxigenul oxidului dă naștere la bioxid de Carbon, care tulbură apa de var.

De multe ori nici nu este nevoie de această probă. Unele substanțe organice arzând depun cărbune pe o placă de porțelană; la altele flacăra fumegă. Unele prin

încălzire se carbonizează; altele se carbonizează când sunt tratate cu acid sulfuric conc. Unele încălzite cu acid sulfuric conc. dau CO altele CO₂, altele (cum este acidul oxalic) dau la încălzire cu SO₄H₂ conc. atât CO cât și CO₂. Există metode cari permit să se facă analiza calitativă a azotului, clorului, etc.

2) *Analiză cantitativă.* Aceasta are de scop de a determina cât C, cât H, N etc. se găsesc în 100 gr. de substanță. În acest scop substanța organică este cântărită și arsă; bioxidul de Carbon rezultat este prins în tuburi cântărite, cari conțin substanțe ce pot absorbi CO₂, cum ar fi soluție de NaOH, KOH, etc. În ardere H trece în apă care este prinsă în tuburi pline cu substanțe, cari absorb vaporii de apă. După operație (care se nu-

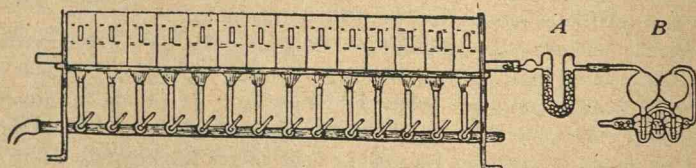


Fig. 2.

mește *combustiune*), cântărind din nou tuburile aflăm cantitatea de CO₂ și de apă și deci cantitățile de C și H cuprinse în 100 gr. de substanță. Avem astfel compoziția procentică în C și H. Prin o altă operație se determină și cantitatea de N, dacă acest element se găsește în substanța organică. În genere se determină cantitățile diferitelor elemente cuprinse în 100 gr. de substanță organică. Oxigenul se determină prin *diferență*.

Rezultatele obținute servesc la aflarea formulei empirice.

Formule.

Un exemplu numeric va arăta mai bine modul cum se conduce calculul.

S'a găsit că 100 gr. de substanță organică cuprind

$$\begin{array}{r} 52,18 \text{ C} \\ 13,04 \text{ H} \\ \hline 65,22 \end{array}$$

Analiza calitativă a arătat că în această substanță nu avem nici N, nici Cl, S, P, etc.

Diferența $100 - 65,22 = 34,78$ reprezintă Oxigenul. Compoziția procentuală a substanței este deci

52,18% C, 13,04% H și 65,22% O.

Impărțim aceste cantități prin pondul atomic respectiv; obținem

$$\begin{array}{l} \text{C } 52,18 : 12 = 4,35 \\ \text{H } 13,04 : 1 = 13,04 \\ \text{O } 34,78 : 16 = 2,17 \end{array}$$

Numerile obținute reprezintă *gr. atomi*; în 100 gr. substanță avem 4,35 gr. atomi de C, 13,04 gr. atomi de H și 2,17 gr. atomi de O. (Vezi *P. Bogdan*, Chimia anorganică pentru Cl. V pag. 81).

Observație.— În chimie se arată că într'o moleculă gr. ori un gr. atom al unui corp simplu avem câte $61 \times 10^{22} = N$ molecule ori atomi, N fiind numărul lui Avogadro.

Să considerăm în adevăr un gr. atom al unui corp A, adică Agr; de asemenea un gr. atom al altui corp B, adică Bgr.

Dacă greutatea atomilor sunt *a* și *b* avem

$$A = Na \text{ și } B = N_1 b.$$

Raportul lor este

$$\frac{A}{B} = \frac{N}{N_1} \frac{a}{b}.$$

Fie H pondul unui atom de H; putem scri raportul de mai sus

$$\frac{A}{B} = \frac{N}{N_1} \frac{\frac{a}{H}}{\frac{b}{H}}.$$

Dar $\frac{a}{H} =$ pondul atomic al elementului $A=A$

și $\frac{b}{H} =$ „ „ „ „ $B=B$

Atunci $\frac{A}{B} = \frac{N}{N_1} \frac{A}{B}$

Ceiace arată $N=N_1$. Luând câte un gr. atom din diferitele elemente, avem în aceste cantități acelaș număr de atomi. Considerând o moleculă gr. M a unui corp, a cărui moleculă are greutatea m avem

$$M=N_1m.$$

Ținând samă de $A=Na$

avem $\frac{M}{A} = \frac{N_1}{N} \frac{m}{a} = \frac{N_1}{N} \frac{\frac{m}{H}}{\frac{a}{H}}$

Dar $\frac{m}{H} = M =$ pondul molecular considerat

$$\frac{a}{H} = A = \text{pondul atomic};$$

atunci $\frac{M}{A} = \frac{N_1}{N} \frac{M}{A}$

conduce la $N_1=N$.

Considerând o moleculă gr. a unui corp compus și un gr. atom al unui corp simplu, avem în toate aceste cantități acelaș număr de particule elementare, adică N molecule, N atomi. Determinările experimentale au arătat că $N=62 \times 10^{22}$;

Acest număr poartă numele de *numărul lui Avogadro*; noi îl vom arăta prin N .

Formula minimală.— Ținând samă și de datele numerice arătate mai sus, în 100 gr. substanță avem atunci

4,35 N	atomi de Carbon
13,04 N	„ „ Hidrogen
2,17 N	„ „ Oxigen.

Fie N_1 numărul de molecule cuprinse în 100 gr.; împărțind nume-

merile de mai sus prin N_1 obținem numărul de atomi de C,H,O dintr'o moleculă. In molecula corpului compus avem deci

$$4,35 \frac{N}{N_1} \text{ atomi de Carbon}$$

$$13,04 \frac{N}{N_1} \text{ ,, ,, Hidrogen}$$

$$2,17 \frac{N}{N_1} \text{ ,, ,, Oxigen.}$$

Prin împărțirea numerilor de mai sus prin cel mai mic $2,17 \frac{N}{N_1}$ obținem

$$\frac{4,35 \frac{N}{N_1}}{2,17 \frac{N}{N_1}} = \frac{4,35}{2,17} = 2$$

și

$$\frac{13,04 \frac{N}{N_1}}{2,17 \frac{N}{N_1}} = \frac{13,04}{2,17} = 6$$

cari arată că numărul atomilor de C este de două ori mai mare decât al atomilor de Oxigen; de asemenea avem în moleculă de șase ori mai mulți atomi de H decât de Oxigen. Dar molecula trebuind să aibă cel puțin un atom de O, avem ca formulă



Această formulă se numește *minimală*.
Am putea atribui corpului și formulele



etc., *formule multiple*, căci și în acestea avem tot de două ori mai mulți atomi de C decât de O, și de 6 ori mai mulți atomi de H decât de O.

Din dezvoltările de mai sus se vede, că dacă cunoaștem *numerele de gr. atomi* de fiecare corp simplu, cuprinse în 100 gr. de substanță, împărțind prin numărul mai mic (2,17 al Oxigenului), câturile căpătate reprezintă

numărul relativ al atomilor în moleculă, adică câți atomi de C și de H avem față de numărul atomilor de Oxigen

$$\frac{4,35}{2,17} = 2 = \text{Numărul relativ de atomi de C față de O}$$

$$\frac{13,04}{2,17} = 6 = \text{numărul relativ al atomilor de H față de O.}$$

Se vede deci că analiza chimică dă :

- 1) cantitățile de elemente în 100 gr. substanță.
- 2) Numărul de gr. atomi de fiecare element, prin împărțirea cu pondul atomic respectiv.

3) *Numărul relativ de atomi* prin împărțire cu numărul cel mai mic de gr. atomi. Pentru o substanță se obține o formulă minimală dar în acord cu datele analitice poate fi și o formulă dublă, triplă, etc. Alegerea între aceste formule posibile se face prin determinarea pondului molecular prin metodele expuse în cartea de Cl. V la pag. 73—85.

În cazul corpului nostru densitatea de vapori conduce la un pond molecular aproape de 46.

Formula C_2H_6O corespunde exact pondului molecular 46

$$2 \times 12 + 6 + 16 = 46$$

Se fixează deci pentru corpul nostru formula C_2H_6O .

Asemenea formule se numesc *formule empirice*. De acestea ne-am servit în Chimia minerală : SO_4H_2 , ClO_3K .

În cele ce urmează vom considera în prima linie câteva grupe de combinații organice cunoscute, cum sunt hidrocarburele, alcoolele, acizii etc.

III. HIDROCARBURI

Sub acest nume se înțeleg combinații formate din C și H. Dăm mai la vale o listă a unora din aceste hidrocarburi, așezându-le în ordinea numărului atomilor de Carbon din moleculă.

	Punct de topire grade centi- grade	Punct de fierbere grade centi- grade
CH ₄ Metan	-186	-165
C ₂ H ₆ Etan	-172	- 93
C ₃ H ₈ Propan		- 45
C ₄ H ₁₀ Butane; se cunosc două, numite :		
Butan normal	-135	+ 1
Isobutan	-	- 17
C ₅ H ₁₂ Pentane :		
Pentan normal	-131	+ 38
Dimethyletil metan, ori 2 Metil butan . .	-	+ 30
Tetrametil metan	-	+ 10
C ₆ H ₁₄ Hexan;	- 94	+ 71 (norm.)
C ₇ H ₁₆ Heptan	- 97	98,4 n.
C ₈ H ₁₈ Octan	- 56	125,5 n.
C ₁₆ H ₃₄ Hexadecan	+ 20	287
C ₆₀ H ₁₂₂ Hexacontan	102	-
Formula lor generală este C _n H _{2n+2}		

Din tabelă se vede că Metanul, Etanul, Propanul și Butanul sânt gazeose la temperatura ordinară. Pentanul, Hexanul, sânt lichide. Incepând cu C₁₄H₃₀, *tetradecanul*, hidrocarburele sânt solide.

Din formulele de mai sus se vede că diferența între formulele a doi termeni consecutivi este CH₂. Vom vedea că există și alte serii de combinații organice unde între formulele a doi termeni consecutivi există diferența CH₂. Asemenea serii se numesc serii homoloage.

Hidrocarburele din seria C_n H_{2n+2} sunt în genere stabile. Ele sunt rezistente la reactivi chimici, de aceea li s'a dat numele de *parafine*, dela *parum affinis*, adică cu slabă afinitate chimică. In special trebuie să amintim că în comerț se găsește un amestec de hidrocarburi cu număr mare de atomi de carbon,, numit *parafină*; corpul acesta este solid.

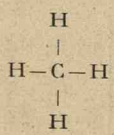
Comparând numărul hidrocarburilor din seria C_nH_{2n+2} cu combinațiile pe cari le cunoștem la celelalte elemente cu H facem urmă-

toarea constatare. Pe când multe elemente dau cu H numai câte o combinație (HCl, HBr, etc.), sau două (H₂O, H₂O₂...), puține dintre dânsese dau cu H mai mult de două combinații, cum sunt N, P, B, Si etc.; în orice caz numărul combinațiilor acestora este mic. La C, din contra el este extraordinar de mare.

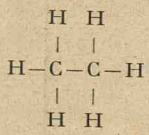
Se explică acest fapt în primul loc :

- 1) pe baza tetravalenței atomilor de Carbon,
- 2) pe proprietatea ce o au acești atomi de a-și satisface valențe, între dânsii, dând naștere la lanțuri, ori catene, de atomi de Carbon.

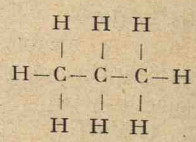
În formulele, cari urmează, arătăm prin liniuțe cum se satisfac valențele între atomii de Carbon și între acești atomi și H.



Metan

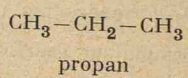
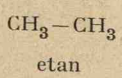


Etan



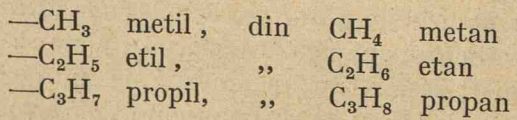
Propan

Se mai scriu aceste formule și astfel :



În formulele de mai sus apar grupele : CH₃ numită *metil*, CH₂ (metilen). Grupa metilică CH₃, se găsește nu numai în hidrocarburele de mai sus, ci și în moleculele altor substanțe organice ; ea joacă rolul unui corp monovalent ; grupa metilenică —CH₂— apare ca un corp bivalent. Grupele acestea se numesc *radicali*. Avem radicalul metil CH₃, radicalul metilen CH₂—.

Numirea de radical se dă și altor grupe, obținute dintr'o hidrocarbură prin îndepărtarea unui atom de H ; avem astfel



Numele radicalului se obține schimbând terminația *an* a hidrocarburei, în *il*. De oarece acești radicali apar în structura alcoolilor, ei se mai numesc și *radicali al-*

coolici ori *alkili* (alchili). Ii vom indica de multe ori cu R, R₁, R₂, etc.

Considerând cele trei hidrocarburi de mai sus ușor putem fixa o regulă pentru derivarea unui termen din altul. *Substituind* într'o hidrocarbură radicalul CH₃ în locul unui atom de H, se obține hidrocarbura următoare

Din CH₄ metan, obținem CH₃—CH₃ etan, C₂H₆.
din C₂H₆ etan ,, C₂H₅.CH₃ propan, C₃H₈.

Mai putem scri

Din CH₃—CH₃ prin substituire de H cu CH₃ obținem
CH₃—CH₂—CH₃ propanul, C₂H₅CH₃

În formule putem scri radicalul etil sau C₂H₅ sau CH₃—CH₂—.

Formulele CH₄, C₂H₆ etc. sunt formulele *empirice*. Ele au fost obținute pe baza analizei chimice și a determinării pondului molecular.

Formulele CH₃—CH₃ CH₃—CH₂—CH₃

se numesc formule *structurale*. De multe ori în loc de liniuță se pune un punct în aceste formule CH₃.CH₃.

Dela propan substituirea conduce la

CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	Butan normal (ferbe +1 ⁰)
CH ₃ —CH—CH ₃	isobutan sau trimetil
CH ₃	metan (punct ferbere -17 ⁰)

Putem avea următoarele formule structurale pentru *pentane* C₅H₁₂.
CH₃.CH₂.CH₂.CH₂.CH₃ pentan normal (pct. ferb. +38⁰)

CH₃—CH₂—CH $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ Dimetil etil metan (pct. ferb. +30⁰)

CH₃

|

CH₃—C—CH₃, C(CH₃)₄ tetrametil metan (pct. f. +10⁰).

|

CH₃

În felul acesta se prevăd mai multe Hexane, Heptane, Octane etc., în bună parte cunoscute.

Din formulele de mai sus constatăm :

1. Că în formulele structurale ale hidrocarburilor apar 3 grupe : CH_3 metil ; $\text{CH}_2=$ grupa metilenică și $\text{CH}\equiv$ grupa metinică.

2. Că există mai multe corpuri cu aceeași formulă empirică : două butane C_4H_{10} , trei pentane— C_5H_{12} , etc. Ele au puncte de fierbere deosebite. Fenomenul acesta de a avea pentru aceeași formulă empirică mai multe corpuri, se numește *isomerie*. Formulele structurale explică fenomenele de isomerie.

Fenomenele *isomeriei* arată că în chimia organică, nu mai sunt suficiente formulele empirice și că trebuie să facem apel și la *formulele structurale*, cari constituiesc o primă imagină, în plan, a modului de așezare a atomilor în molecule.

Fenomenul isomeriei intervine și el în explicarea marelui număr de combinații organice.

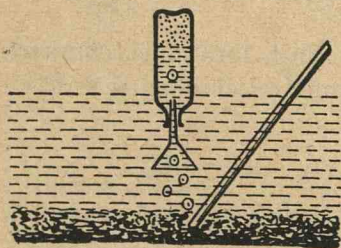


Fig. 3.

Metanul. — I se mai spune și *gazul bălților*, putând fi prins cum arată fig. 3, când agităm

cu un băț fundul glodos al bălților. Flacon plin cu apă, răsturnat și prin gura căruia trece o pâlnie (leică).

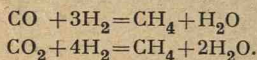
În bălți rezultă din putrezirea resturilor de plante ce se găsesc în fundul glodos. Se mai găsește Metan în gazurile din rectum, și printre blccurile de cărbuni de pământ. În exploatări de cărbuni de pământ gazul comprimat devine liber și amestecându-se cu aerul produce amestecul explozibil (*grisou*) așa de primejdios, când vine în contact direct cu o flacăără. Pentru a evita exploziile de grisou. Davy a imaginat lampa de siguranță. Se găsește și printre gazurile, cari esă din vulcani. Metanul constituie unul din componentele gazului de luminat, obținut prin distilarea uscată a huilei sau lemnului. Uneori se găsește sub presiune în terenurile cu petrol și esă cu putere afară prin sonde, aruncând și petrolul ligid. Uneori gazul din pământ se găsește, în cantități așa de mari, încât poate fi captat și utilizat la luminat ori încălzit (sau și în alte scopuri), cum este cazul cu *gazul Metan* dela noi din țară (*Mediaș*), sau în Pensilvania, Baku.

Reactivii ordinari, acidul sulfuric, azotic, alcalinele nu-l atacă. Scânteele electrice și arcul voltaic îl desfac în C și H.

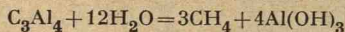
Putem prepara *Metan* prin diferite metode.

1. La 1100⁰ Cărbunele încălzit cu H se unește cu dânsul și dă mici cantități de metan. Mai ușor obținem metanul încălzind într'o atmosferă de Hidrogen nichel pulverulent peste care s'a depus o pătură fină de cărbune. Nichelul joacă rol de catalizator.

2. De asemenea trecând amestec de CO cu H peste Nickel fin divizat la 250⁰, sau CO₂ cu H peste Nichel fin divizat la 300⁰ se obține Metan

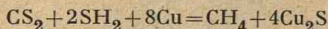


3. Din carbură de Aluminiu cu apă

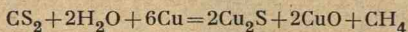


Este metoda care dă metanul cel mai curat.

4. Trecând amestec de SH₂ și vapori de CS₂ peste Cu încălzit la incandescență



sau trecând vapori de CS₂ și de apă peste Cu incandescent



Din enumerarea acestor metode se vede că un corp organic CH₄ poate fi obținut din substanțe minerale.

În laborator se prepară metanul prin încălzirea unui amestec de 10 gr. acetat de sodiu (prealabil uscat prin încălzire într'o capsulă), cu 10 gr. NaOH uscat și sfarmat, și 20—30 gr. var nestins. Încălzirea se poate face într'un balon (sau pentru cantități mici, în prubetă). Reacția este



Gazul se prinde pe apă în cilindri. El arde. Pentru experimentare se prinde gaz într'un gazometru.

Amestecul de aer și metan este explosibil. Pentru a pune fenomenul în evidență utilizăm un flacon *Woulf* cu trei tubuluri fig. 4. Prin

prima tubură se aduce metan dintr'un gazometru. In tubulura din mijloc se fixează un tub larg și lung; a treia tubură este astupată cu un dop. Lăsăm să treacă metanul din gazometru și se aprinde gazul care cșă prin tubul lung, după ce aerul a fost alungat. Se întrerupe legătura cu gazometrul și se scoate dopul care astupa tubulura a treia. Prin aceasta pătrunde acum aer, care se amestică în flacon cu metanul. La un moment dat flacăra se scoboară răpede prin tubul lung și aprinde amesticul de metan și aer. O slabă explozie are loc. Experiența se poate repeta cu gazul de luminat și cu Hidrogenul. In cazul Hidrogenului explozia este extrem de violentă. De aceea trebuie

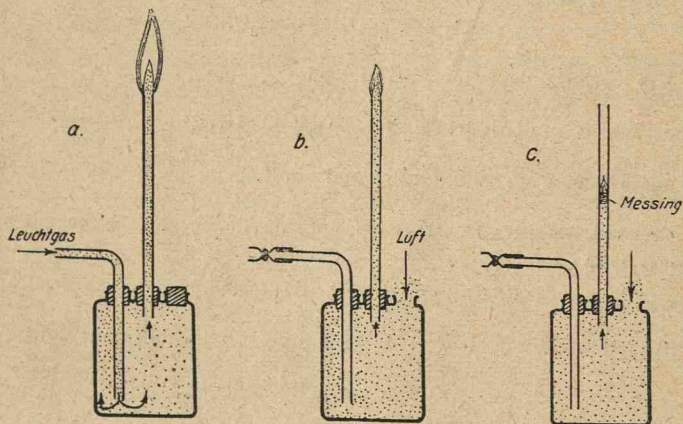


Fig. 4.

luate numai decât precauții: capacitatea flaconului de cel mult 100—200 cmc. și trebuie învălit aparatul în cărpe (sau să se facă experiența sub un cilindru de pânză metalică).

Petrolul.

Se găsește în pământ. Pentru a-l scoate se utilizează sondele a căror tuburi pătrund în pământ până dau de petrolul ligid. Uneori corpurile gazoase puternic comprimate din pământ esă cu putere, aruncând și petrol-ligid. Fig. 5 arată o sondă în erupție. Alte ori este pompat. Se obține un ligid gros, brun până la negru, inso-lubil în apă.

Experiențe. — Se distilează petrolul brut (păcură, țiței) în aparatele arătate în fig. 6 și 7.

Se culeg depesbit produsele cari trec la distilare din 50° în 50° , se obțin astfel o serie de fracții. De aceea distilarea se numește *fracționată*. Cu o lampă se vede cari din ele se aprind mai ușor ori mai greu.

Bucată de cetire. —

În tehnica distilarea fracționată se face în căldări de fontă și se obțin următoarele produse :

1. *Eter de petrol ori gazolină*. Frația care trece între 40° — 70° , Densitatea 0.66-0.67. În ligidul acesta avem mai ales pentan și hexan.

2 *Benzina*, fracția 70 — 120° ; densitatea 0.68 — 0.72. Amestecul de vapori de benzină cu aer este explozibil: Pentru a arăta, acest lucru, punem 10 — 15 picături de benzină într'un cilindru cu pereți groși de circa 1 litru, se trece curent de oxigen se scutură și se apropie o flacără. Are loc explozie. Benzina se aprinde ușor în aer, în contact cu o flacără.

3. *Ligroin*, 120° — 135° . În unile fabrici se culege fracția între 70 — 150° ; i se dă numele de *esență de petrol*. Se utilizează și o fracție între 130° — 160° , constituind *uleiul de curățit*.

4. *Petrolul lampant*, (*Kerosin*). La noi i se dă numele nepotrivit de gaz. Densitatea 0,78 — 0,82. Este fracția culeasă între 160° — 300° . Ligid aproape incolor, cu *fluorescență albăstruie*.

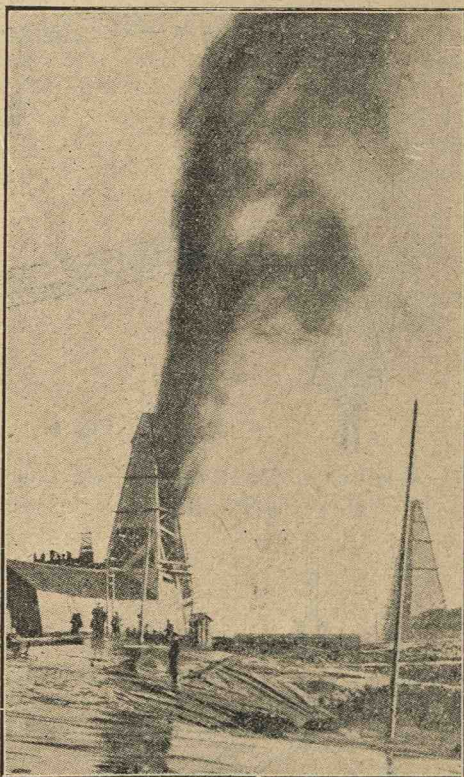


Fig. 5.

Experiență. — Se introduce, un chibrit aprins în petrol lampant

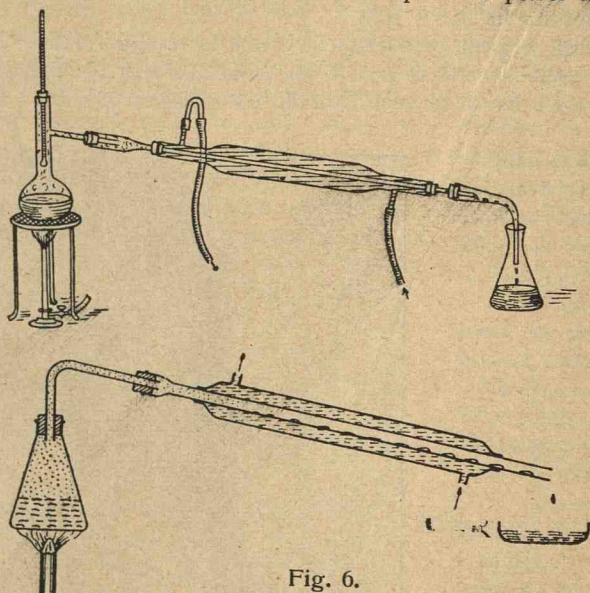


Fig. 6.

turnat într'un creuzet (5 cmc. petrol). Chibritul se stânce în genere. Dacă ligidul este încălzit prealabil la 40^0 (punem creuzetul în apă fer-

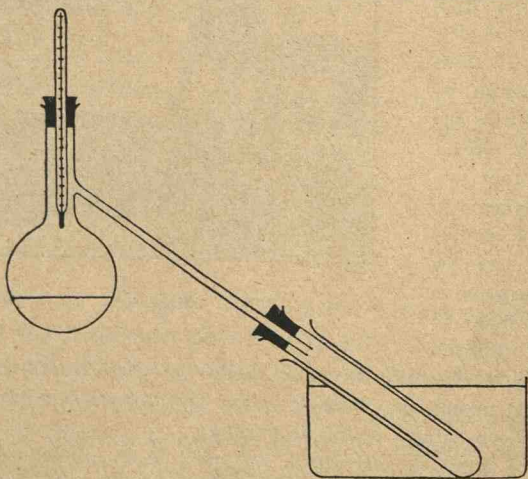


Fig. 7.

binte), vaporii de petrol se aprind, când introducem chibritul cu flacără.

b) Un tub în U este prevăzut cu termometru; umplem cam 2/3 din el cu petrol și-l ținem într'un pahar cu apă, care servește ca bae mariană. Fig. 8. Încălzim treptat și încercăm cu o flacără capătul liber al tubului. Determinăm așa *temp. de aprindere*. Se poate utiliza și aparatul simplu fig. 9.

Pentru ca petrolul întrebuințat în lămpi să nu se aprindă ușor, trebuie ca el să nu conțină hidrocarbure volatile. După regulamentul din România, temperatura de aprindere a petrolului lampant trebuie să nu fie mai mică de 28° (Aparat *Abel-Pensky*). În Germania temperatura minimă de aprindere este fixată la 21° .

5. *Oloiuri grele*. Ceia ce trece peste 300° formează un amestec de hidrocarburi, de consistență variabilă. Distilarea se face sub presiune scăzută. Substanța obținută servește la uns mașinile (*oleiu de uns*).

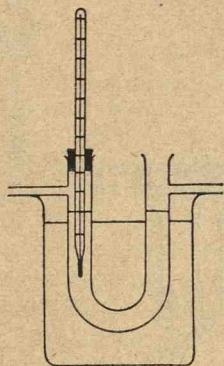


Fig. 8.

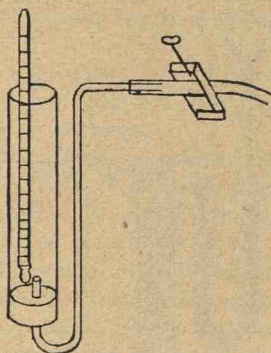


Fig. 9.

În amestec avem de multe ori hidrocarburi $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$; acest amestec se poate extrage din *oleiul greu*. Când are punct de topire între 40° — 53° el se numește *parafină* (parum affinis = rezistent la atacul chimic). Când punctul de topire este cuprins între 30° — 40° substanța se numește *vaselină*. Există o vazelină fluidă și alta semi-solidă.

Din distilarea unor lignite se obține un gudron oleios, de compoziție asemănătoare cu a petrolului. O fracțiune a acestuia servește ca petrol lampant, numit *fologen*, *solarol*. Frația care trece peste 300° constituie parafina albă strălucitoare, care se topește la 40° — 53° . Din această parafină se fac lumânări. Prin presare se extrage din ea partea mai fluidă, care constituie vaselina, întrebuințată la alifii, la uns, etc. Parafina a fost pentru prima oară separată din lignitele din Germania prin distilare.

Produse cu acelaș nume, parafină, vaselină se obțin, cum se vede fie din petrol, fie din unii cărbuni de pământ.

Oloiurile grele sunt tratate uneori, pentru a fi transformate în oloiuri ușoare. Din hidrocarburi cu lanț lung de atomi de C se obțin altele cu lanțuri mai scurte. Procesul de transformare dse numește *cracking*. El se face uneori prin încălzirea oloiurilor grele la 500^0 și distilarea lor sub o presiune de 12 atm.

Alteori se lasă să cadă oloiurile grele în retorte de fer încălzite la incandescență. In aceste condiții se obțin produse gazoase, cu o flacără de 3 ori mai luminoasă decât a gazului obținut prin distilarea lemnului sau a huilei. Acest gaz (*Olgas*) este comprimat în cilindri și transportat la locul unde urmează a fi ars. In comerț se găseesc cilindri plini cu butan, constituind așa numitul *Shellgas*.

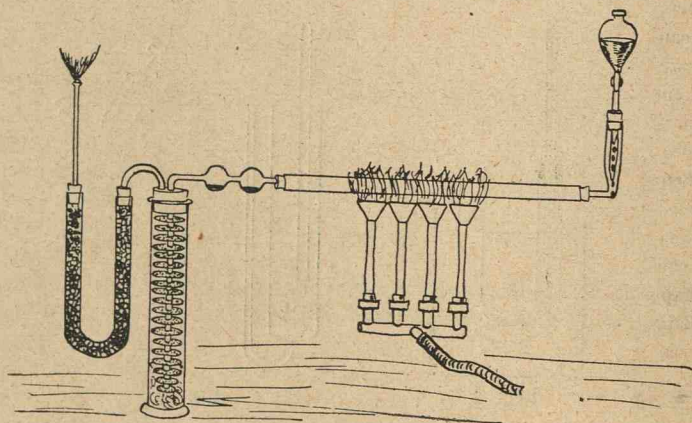


Fig. 10.

Experiență. — In aparatul arătat în figura 10 se lasă să cadă picături de oloiu de parafină, din pâlnia cu robinet, în tubul orizontal încălzit la incandescență. Tubul este de fer. Părțile licide se strâng în bule și în cilindrul prevăzut cu discuri de alamă bortelitate, ; gazurile sunt purificate de CO_2 , prin trecere în U plin cu bucăți de NaOH.

In petrolurile din Java se găsește multă parafină; în petrolul american (Pensilvania) este puțină parafină. Evaporarea petrolului american la aer lasă vaselină, semisolidă la temperatura ordinară, putând să se topească între 30^0 — 40^0 .

Prin evaporarea naturală a petrolului au rezultat produse solide. Când sunt curate, de culoare galbănă-roșietică (privită prin transparență) ori verzie (prin reflexiune) ele constituesc *Ozocherita*, care se găsește în Moldova în Jud. Bacău. Se mai găsește în cantități mari

în *Galiția*. Purificată servește sub numele de *Ceresină* la fabricarea lumânărilor. În acest scop uneori i se adaugă ceară de albine. Când produsele solide sunt *alterate*, ele constituie *Asfaltul* (Smoala), cu miros caracteristic când este încălzit. Se găsește în Elveția, Alsacia, Norvegia, insula *Trinidad* și Marea Moartă. La noi se găsește la *Matița* și *Catnia* (Prahova). Asfaltul topit și amestecat cu nisip și petricele servește la pavarea străzilor.

Este mare deosebire între compoziția petrolului american și celui din Rusia (*Baku*). În petrolul american se găsesc în mare cantitate hidrocarburi din seria C_nH_{2n+2} , în cel rusesc mult mai puține. Petrolul Galițian și cel românesc sunt de compoziție intermediară între cel american și rusesc. Cari substanțe se mai găsesc în petrolul rusesc vom arăta mai târziu.

La noi în România se găsesc cantități mari de petrol în Județele: Bacău (la Moinești, Cașin), Buzău (Monteoru), Prahova (Băicoi, Bus-tenari, Cămpina). În Dâmbovița.

Când este ușor și puțin vâcos, i se spune *țifeiu*; când este mai greu și vâcos i se spune *păcură*. Se mai găsește petrol în Galiția, Caucaz, Irak, Statele-Unite și puțin în Germania.

Cetire. Intrebuințarea petrolului. — Problema combustibilului licid. Industria petrolului a luat naștere în Statele Unite, unde au început exploatarea în mare, în Pensilvania prin 1859. La noi se exploatau în chip primitiv izvoarele de petrol încă de multă vreme.

Exploatarea mai sistematică a început acum vr'o 50 de ani.

Față de cărbunii de pământ petrolul prezintă numeroase avantaje. Pe când 1 kgr. de huilă dă la ardere cam 7.000 kgr. Cal., arderea unui Kgr. de petrol dă circa 10.000 kgr. Cal. Pe de altă parte întrebuințarea de benzină în motorii cu explozie (automobile, avioane), a *motorinei* în motoare *Diesel*, prezintă un enorm avantaj, față de cărbunii de pământ; a căror căldură de ardere servește la purtat mașinile cu vapori, de un efect folositor, cu mult mai mic. De aceea diferitele State se întrec, ca să poată stăpâni regiunile petrolifere. Cele mai multe din acestea se găsesc în minile întreprinderilor americane și engleze. Din tabloul următor se vede, câtă este aproximativ producția de petrol, în *vagoane*.

	1913	1933		1913	1933
Pr. mondială	5.300.000	20.000.000	România. ...	200.000	800.000
Statele Unite	3.400.000	12.300.000	Polonia	100.000	600.000
Venezuela . . .	—	1.800.000	Germania . . .	12.000	24.000
Rusia.	900.000	2.100.000	Franța.	—	8.000
Mexic	400.000	500.000			
Persia	20.000	700.000			

Se vede că țări ca Germania, Anglia, Franța, Italia cu industrii dezvoltate, au nevoie de mari cantități de combustibil pentru consumul intern, în gospodării, fabrici, automobile, avioane.

Pe 1934 : Producția mondială de petrol 207 mil. tone ; Statele-United 123 mil. tone. Rusia 24 mil. t. Venezuela 20 România 8.5.

În afară de combustibilul solid (Cărbuni de pământ mangal, koks, etc.) și de cel gazos, gaz metan, gaz de luminat, gaz generator, gaz de apă, ori amestecul ultimelor două, cunoscut sub numele de gaz amestecat (Kraft gas) se caută pentru ușurința întrebuințării combustibil lichid. În acest scop se utilizează alcoolul, apoi licidele obținute din petrol, din lignit (Solarol, Fotogen) din uleiuri grele prin *Cracking*, etc.

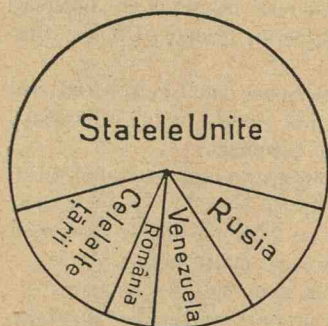


Fig. 11. Producția mondială de petrol pe 1934.

Procedee ingenioase au condus la prepararea în mari cantități a combustibilului lichid. Cu prepararea sintetică a alcoolului etilic ne vom ocupa mai în urmă.

Pentru moment vom căuta să trecem în revistă diferitele licide formate din hidrocarburi și cari pot înlocui benzina.

Din distilarea huilei la temperatură joasă Franz Fischer, a arătat că se obține un gudron, în care se găsesc hidrocarburi, ca cele din petrol, pe când distilarea huilei pentru a da gaz de luminat și *Cocs*, dă un gudron, în care predomină benzolul și derivatele lui.

Din gaz de apă (amestec de CO și H_2) în prezența unor catalizatori (pulbere de zinc cu ceva fer și CO_3K_2 , sau ZnO și Cr_2O_3 cu ceva fer și CO_3K_2), la presiune mare și temperatură peste 300° se obțin hidrocarburi lichide din seria petrolului, așa numita *benzină Leuna*.

Prin procedeul *Bergius* se poate obține din *huilă* slabă și mai ales *Lignit*, prin încălzire la $450^\circ - 500^\circ$ cu Hidrogen sub presiune mai mare de 100 atm. o cantitate cu mult mai mare de hidrocarburi lichide, decât din încălzirea acestor cărbuni, fără Hidrogen. Și metoda aceasta este întrebuințată în fabricile *Leuna* din *Merseburg* (Germania). Se obțin

astfel anual peste 200.000 tone de material ligid, întrebuițat la ars și la motoare.

Transformarea aceasta a cărbunelui în hidrocarburi licide este numită impropriu *licețiarea cărbunelui*.

În Anglia, la Billingham, s'a pus în aplicare un procedeu, care utilizează gudroane, uleiuri de creosot oloiuri grele și cărbune bine spălat (cenușă 2,5%). Din acestea se face o pastă, în care se injectează hidrogen de 250 atm.; se încălzește la 450°. Se obține un product brut, din care prin distilare se obțin trei fracții: oloiuri grele, mijlocii și ușoare. Cele grele servesc la pregătirea pastei de cărbune pentru o nouă operație. Cele mijlocii sunt hidrogenate în stare de vapori, cu ajutorul unor catalizatori; cele ușoare sunt date în

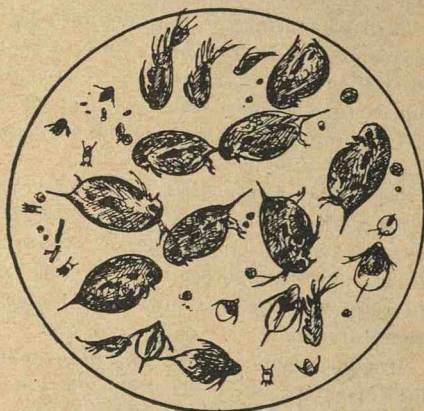


Fig. 11, Microplancton.

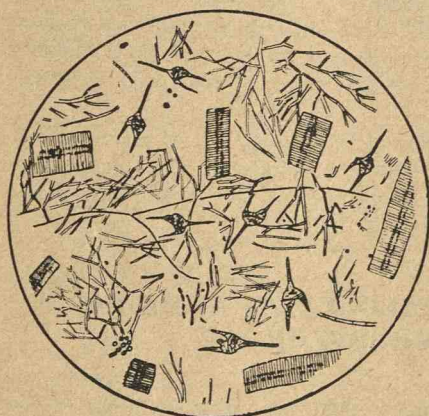


Fig. 11, Microplancton.

comerț. Se obțin, după voință, produse foarte variate: petrol lampant, oloiuri creosotate, gudron și ca product final motorine pentru Diesel, esențe etc. S'a rezolvat astfel, pe diferite căi problema *carburanților sintetici*.

Origina petrolului s'a dezbătut multă vreme și în privința ei s'au emis numeroase păreri, pe cari voim să le redăm pe scurt.

1. *Origina vegetală*. Din resturi de plante uriașe din epoci îndepărtate au

rezultat cărbuni de pământ. În timpul nostru din putrezirea resturilor de plante din fundul bălților rezultă Metan (gaz de bălți). Aceasta ar arăta că este posibil ca din plante să avem hidrocarburi. Concluzia este sprijinită și de faptul că distilarea în vid la temp. joasă,

a huilei, dă hidrocarburi analoage petrolului, apoi de faptul, că din unile lignite din Germania se obține, cum am arătat mai sus, combustibil ligid (fotogen) Solarol), apoi parafină. Prin transformări succesive ar fi fost posibil deci să se formeze petrol.

2. *Origina Minerală.* Fu susținută cu multe argumente de marele nostru geolog Gr. Cobălcescu (fost profesor la Universitatea din Iași). In sprijinul acestei păreri avem o serie de fapte experimentale. Moissan, tratând Carburi metalice cu apă a obținut hidrocarburi. In special din *carbura de Uran a putut obține pe lângă Metan și hidrocarburi licide și solide.*

Sabatier și Senderens, trecând un amestec de acetilen și Hidrogen peste pulbere de Ni (catalizator) încălzită la 200⁰, au obținut un ligid care are compoziția, densitatea și proprietățile fizice ale petrolului american. Aceste experiențe sprijină teoria originii minerale a petrolului. In pământ se găsesc Carburi cari cu apa care pătrunde în interior dau Hidrocarburi.

Origina organică. — *Engler* a putut obține ligid asămănător petrolului american din distilarea la presiune mare a grăsimilor. De aceia se atribue formarea petrolului din pământ materiilor grase expuse la temperatură și presiune înaltă. După *Potonie*, în fundul lacurilor cu apă dulce, cari nu-s adânci, se găsește un glod bogat în materii grase, numit *Sapropelium*. La neprafața locurilor trăește o bogată faună și floră și de viață scurtă. (*Microplankton*). Când vietățile mor, cadavrele, bogate în grăsime cad la fund și se discompun dînd *Sapropelium*. Avem astfel o teorie a originii *organice* a petrolului (vegetală și animală).

Tot ca origine organică poate fi considerată și producerea eventuală din vegetale.

In sprijinul originii organice vine și constatarea, că petrolurile naturale au altă acțiune asupra luminei polarisate, sunt *optic active* (vom vedea ce însemnă acest termin), decât cele produse din carburi (aceste din urmă petroluri sunt *optic inactive*).

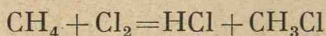
IV. DERIVAȚI HALOGENAȚI AI HIDRO-CARBURELOR

Experiență. — *Peste un cilindru (500 cmc) plin cu metan se pune altul tot de 500 cmc. plin cu clor; cei doi cilindri se așază cu deschiderile față în față. Se întorc de mai multe ori prin răsturnare așa ca cele două gaze să se amestice bine la lumina difusă a camerei. Se despart cilindrii și se pun fiecare cu gura în jos în soluții saturate de NaCl. Cu timpul colorarea galbăne-verzie a Clorului dispăre și ligidul se ridică în cilindri; pe pereții acestora se observă picături oleioase. Ligidul are*

reacție acidă. Gazul rămas arde cu flacără verzie, diferită de flacăra Metanului.

Reacția este violentă, când cilindrul cu Clor este de două ori mai lung (1000 cmc), se dezvoltă mult cărbune pulberulent. Adăogând apă, filtrând constatăm că apa are acum acid clorhidric.

Reacția care a avut loc în primul loc este



Un atom de H din metan, a fost înlocuit cu un atom de Clor. Reacția se numește de *substituție*. Corpul gazos rezultat și care arde cu flacără verzie se numește *Clorură de Metil* sau *monoclor-metan*. Reacția nu se oprește aici. Clorura de Metil este atacată de Clor și prin o nouă substituție de H prin Cl avem corpul CH_2Cl_2

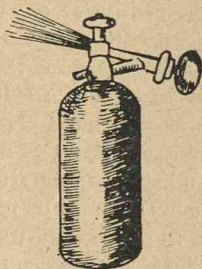


Fig. 11.
Cilindru cu
clorură de
metil.

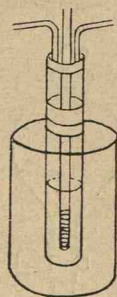
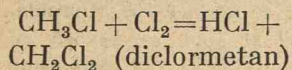


Fig. 11.
Solidificare de
mercur cu clor-
ură de metil.



Apoi se formează pe rând CHCl_3 (triclormetan) și CCl_4 (tetraclormetan sau tetraclorură de Carbon). Cele 3 corpuri din urmă (CH_2Cl_2 , CHCl_3 și CCl_4) sunt *licide*.

Clorura de metil (CH_3Cl) se prepară industrial în cantități mari, ferbe la -24° ; comprimată în cilindri, are numeroase întrebuințări fig. 11.₃ *Clorura de etil* servește sub numele de *Kelen* ca anestezic. *Triclormetanul* este cunoscut sub numele de *Cloroform*. Lcid, densitate 1,5 de gust, dulci. Se discompune ușor la lumina cu formare de COCl_2 (fosgen) vătămător; de aceea este ținut în flacoane colorate închis. Se împiedică discompunerea repede a Cloroformului, prin adăo-

gare de cantități mici de alcool. În *tecnică* se prepară din alcoolul etilic, cum vom vedea mai târziu. Este volatil la temperatura ordinară; ferbe la 61° . Respirația produce pierdere de cunoștință și de sensibilitate. Este utilizat în operațiile chirurgicale, pacienții fiind *adormiți în prealabil cu cloroform (anestezie)*. Cloroformul este *narcotic*.

Se prepară și corpul CHI_3 , iodoform. Cristali mici galbeni, cu miros pătrunzător. Este antiseptic și de aceea a fost mult întrebuințat la tratarea rănilor.

Prepararea cloroformului. — Într'un balon de 3 litri se amestecă 550 gr. Clorură de var cu $1\frac{1}{4}$ litr apă; se adaugă 33 gr. alcool etilic, (spirt de densitatea 0.834). Se încălzește ușor pe bae mariană, după ce am legat balonul de un refrigerent. În lăidul care trece la distilare avem alcool, apă și cloroform. Se adaugă apă și se separă cele 2 părți de lăid formate cu ajutorul unei leci (pîlnii) de separare fig. 12. Pentru a usca cloroformul separat îl mai tratăm cu CaCl_2 topită, lăsăm să stee și se distilează din nou pe bae mariană, dintr'un balon prevăzut cu refrigerent *Liebig*.

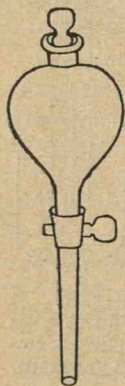


Fig. 12.

Prepararea de iodoform. — 20 gr. CO_3Na_2 cristalizat se dizolvă în 100 gr. apă; se adaugă 10 gr. alcool. Se încălzește la $60^{\circ} - 80^{\circ}$ și apoi se adaugă cu încetul 10 gr. iod. Iodoformul se separă sub formă de cristali din soluție.

Producerea de Iodoform servește ca reactiv pentru alcool etilic în apă. Într'o probetă punem apa care are alcool cu 10 cmc. de soluție de iod în KI. Se adaugă picătură cu picătură sol. KOH până ce culoarea brună a iodului a dispărut. Uneori se produc cristali de iodoform. În orice caz mirosul de iodoform se resimte.

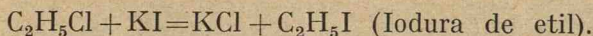
Compușii obținuți prin substituire de H prin halogene, în *hidrocarburi* se numesc derivați *halogenați* ai hidrocarburilor.

Din Etan C_2H_6 avem o serie de astfel de derivați, dintre cari amintim numai 3.

Clorura de etil, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ de structură $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ Apoi două dicloretane isomere $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Derivații halogenați ai hidrocarburilor iau parte la foarte multe reacții. Le vom arăta pe rând.

Derivații de clor prin tratare cu CaI_2 , KI , etc. schimbă clorul cu iodul.

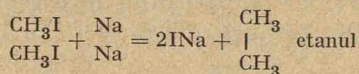


În felul acesta se obțin ușor multe ioduri. Vom continua arătând reacțiile dintre derivații halogenați și metale, apoi cu NH_3 , Cianuri, Oxidul de argint umed.

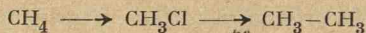
A. Derivați halogenați și metale.

1. *Sinteza hidrocarburilor.* În derivații halogenați, halogenele se *separă ușor* de restul hidrocarburilor. Dintre halogene se separă cel mai ușor Iodul. De aceea în reacțiile cari urmează vom considera mai mult iodurile. Vom considera numai 2 serii de reacții: Acelea cari conduc la *sinteza hidrocarburilor și acelea cari dau combinații organo metalice.*

a) *Sinteza hidrocarburelor.* Tratatând CH_3Cl ori CH_3I cu Na avem reacția

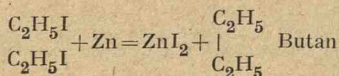
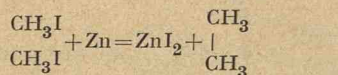
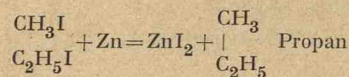


Se vede deci că plecând din CH_4 putem ajunge la *Etan* prin seria de reacții



Metoda aceasta de preparare se umește metoda lui *Wurtz*.

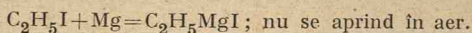
Tratatând cu Na ori Zn un amestec de CH_3I și $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ avem reacțiile



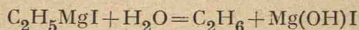
Se cunosc	$Zn(CH_3)_2$,	zinc metil, ferbe	46°
	$Zn(C_2H_5)_2$,	Zincetil, ferbe	118°
	$Zn(C_3H_7)_2$,	Zinc propil, ferbe	146°
	$Hg(CH_3)_2$,	Mercurmetil, ferbe	95°
	$Hg(C_2H_5)_2$	Mercuretil, ferbe	159°.

Introducând Na metalic în Mercurmetil, ori Mercuretil se produc $NaCH_3$, sodiummetil, NaC_2H_5 Sodiumetil. De oarece aceste combinații se aprind ușor în aer, trebuie să lucrăm cu dănsle în atmosferă fie de H fie CO_2 .

Combinațiile acestea apar, după structura lor, ca derivate ale Hidrocarburilor, prin substituire de H prin *metale*. C_2H_5I în soluție de eter ori benzol tratată cu Mg dă loc la reacția



Cu apa avem

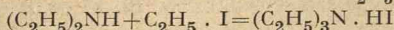
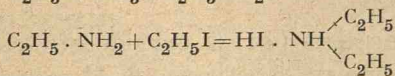
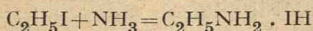


Combinațiile acestea se numesc cu terminul general de combinații *organo-metalice* și au multe întrebuințări în sintezele organice.

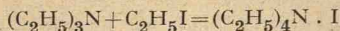
Sunt corpuri cari reacționează foarte ușor.

B. Reacții între derivații halogenați și amoniac. Amine.

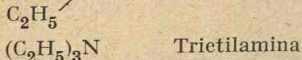
Tratând derivații halogenați cu NH_3 au loc succesiv reacțiile



În sfârșit

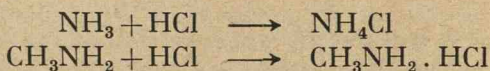


Dacă tratăm soluția cu NaOH sânt puse în libertate corpurile



Ele apar ca derivate ale NH_3 , înlocuind H prin radicali alcoolici. Se numesc *amine*. Se cunosc *Metilamina* $CH_3 \cdot NH_2$, gaz, care se licifiază ușor; mirosă a amo-

niac și este foarte solubilă în apă, ca și amoniacul. Soluția este alcalină, precipită hidroxizi metalici din sărurile acestora, ca și NH_3 . Metilamina adăunează, ca și NH_3 , acidul clorhidric



formînd săruri analoage cu CINH_4 .

Se cunoaște încă *Etilamina* $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, etc.

În $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, avem grupa NH_2 numită

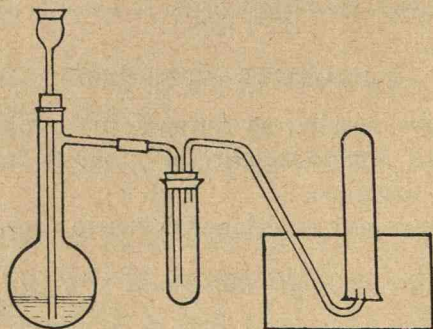


Fig. 13.

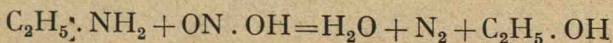
amid. Aminele acestea pot fi considerate ca derivînd și din hidrocarburi, prin substituție de H prin *amid*, NH_2



Aminele cari conțin grupa NH_2 se numesc *amine primare*. O reacție importantă a lor este cea cu *acidul azotos*. Ea reamintește reacția dintre NH_3 și NOOH (acidul azotos)



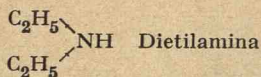
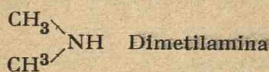
Încălzind azotitul de amoniu se obține azot care are altă densitate, decât cel atmosferic. Analog cu reacția de mai sus avem



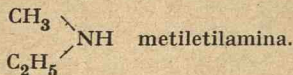
o dată cu degajarea de N_2 se formează *alcool etilic*. Reacția este generală. Din o amină primară și acid azotos se obține înlocuirea grupei NH_2 cu OH . Formula empirică a alcoolului etilic fiind C_2H_6O cea structurală este neaparat $C_2H_5 \cdot OH$.

Experiență. — O soluție concentrată de 1 gr. Clorhidrat de etilamină $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ și un gr. KNO_2 ori $NaNO_2$ se lasă să curgă cu încetul printr'o pâlnie lungă într'un balon de distilare fig. 13 de 50 cmc., în care am pus 20 cmc. acid acetic glacial. Azotul degajat se purifică de micile cantități de azotit de etil, prin spalare într'o soluție de potasă alcoolică. Gazul este prins într'un cilindru, pe apă. In ligidul rămas în balon se poate arăta prezența alcoolului etilic, cu ajutorul reacției cu jodoform.

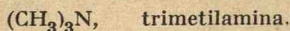
Aminele cari au 2 radicali alcoolici uniți la grupa NH se numesc *amine secundare*



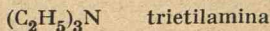
Putem avea și amine secundare *mixte*.



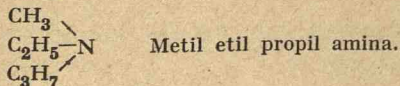
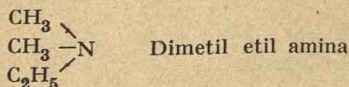
Aminele de structura



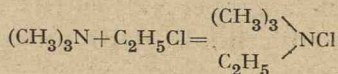
Se numesc *amine terțiare*. Avem așa



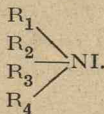
sau amine *mixte* ca



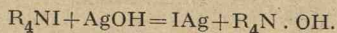
Când o amină terțiară este tratată mai departe cu Iodura ori Clorura unui radical alcoolic rezultă prin adițiune *amine quaternare*



După structura lor aminele quaternare apar ca clorură, iodură etc. de amoniu, în care am înlocuit 4H prin 4 radicali alcoolici identici ori diferiți



Dacă tratăm sarea aminei quaternare cu Ag_2O umed, are loc reacția

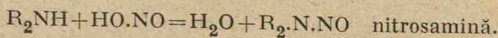


(Ag_2O este foarte puțin solubil în apă; ceea ce se dizolvă comunică apei reacție alcalină; se admite că în apă este corpul $\text{Ag}(\text{OH})$)

Corpul rezultat apare ca hidroxid de amoniu $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{OH}$, în care toți cei 4 atomi de H au fost înlocuiți cu *alkile*, 4R. Hidroxizii $\text{R}_4\text{N} \cdot \text{OH}$ se obțin, în anumite condiții, și prin tratarea sărurilor aminelor quaternare cu KOH. Hidroxii obținuți, numiți *baze quaternare de amoniu* sunt solubili în apă, căreia îi comunică puternică reacție alcalină, căci sufăr *disociația electrolitică* care dă anionul $-\text{OH}$, încărcat negativ și cationul R_4N , încărcat pozitiv.

Acidul azotos, care transformă cum am văzut animele primare în alcoole, nu are acțiune nici asupra aminelor terțiare, nici asupra celor quaternare.

Între aminele secundare și NOOH reacția este mai complicată. Ea conduce la corpuri licide, puțin solubile în apă, de miros caracteristic, numite *nitrosamine*

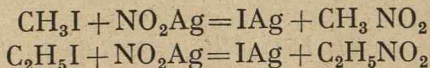


Putem ști astfel, prin reacția cu $\text{NO} \cdot \text{OH}$ dacă avem o amină terțiară, secundară, ori primară.

În amine avem legături directe între N și atomii de Carbon.

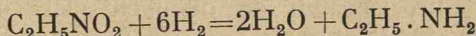
C. Reacții între derivați halogenați și azotiți.
Derivații nitrici.

Când tratăm CH_3I ori $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ cu azotit de argint, au loc reacțiile

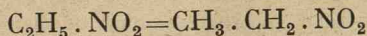


Prin distilare s'au putut izola două isomere, de formula CH_3NO_2 ori $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Când am întrebuițat Iodura de etil cu azotit de argint cele două isomere obținute au puncte de fierbere deosebite: unul fierbe la 17° și altul la 114° .

Isomerul cu punct de fierbere ridicat, redus cu H trece în *Etilamină*

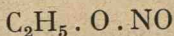


Rezultă de aici că în acest izomer azotatul era direct legat la atomul de Carbon. Structura combinației de punct de fierbere 114° este deci

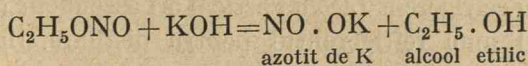


Formula structurală a lui derivă din etan prin substituție de H prin grupa $-\text{NO}_2$ monovalentă și în acest caz N se leagă direct la Carbon. În el N este penta-valent.

Isomerul care fierbe la temperatură mai joasă, 17° are atunci structura



în care este legat la C prin intermediarul unui atom de O. El apare ca derivând din acid azotos prin înlocuirea atomului de H bazic prin radicalul *etil*: este un *azotit de etil*. Tratat în adevăr cu alcaline el este descompus după formula



Compuși cari au grupa NO_2 cu N direct legat la C se numesc *derivați nitrici* ai hidrocarburilor. Grupa NO_2 se numește *grupă nitrică*.

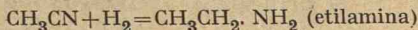
S'a constatat experimental că din Metan, Etan nu se pot obține derivații nitrici prin tratare cu acid azotic conc.

D. Derivații halogenați și cianurile.

Din acțiunea $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ asupra CNK ori CNAg se obțin licide, cari fracționate dau doi compuși isomeri de compoziția $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$.

Unul din ei fierbe la 98° , altul la 78° . Cel d'întăiu, purificat, nu are miros displăcut și nici intensiv. El se numește *cianură de etil*. Compusul care fierbe la 78° are, din contra, miros extrem de displăcut. El se numește *isonitril*. Tot așa avem CH_3CN , cianură de metil și isonitrilul, corespunzător. Structura lor rezultă ușor din reacțiile, cari au loc când tratăm aceste corpuri cu H ori cu acizii.

Trecând vapori de cianură de metil ori de etil cu H peste Nickel ori Cupru fin divizat și încălzit la 180° — 200° are loc reacția.



ceia ce probează că în cianura de Metil C din C.N era direct legat la C din Metil. Tot așa :

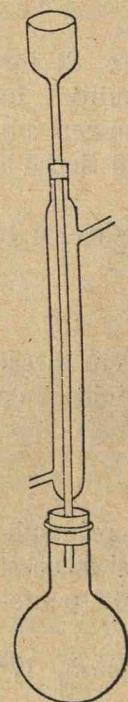
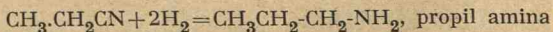
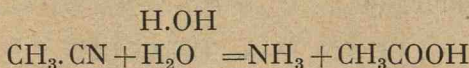


Fig. 14.

Combi-națiunile cari au grupa CN cu C direct legat la atomul de C {se numesc *nitrile* ori *cianuri*.

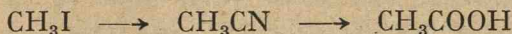
O proprietate importantă a lor este reacțiunea chimică sub influența acizilor. Tratând cianura de metil ori de etil cu acizi minerali, ea este atacată cu încetul la temperatura ordinară, mai repede la încălzire (în balon cu refrigerent *Liebig* vertical ori ascendent (fig. 14). Așezând apoi refrigerentul pentru distilare, fig. 6, 7,

obținem în ligidul distilat acizi. Așa din CH_3CN Se obține ac. acetic. Reacția se explică în felul următor

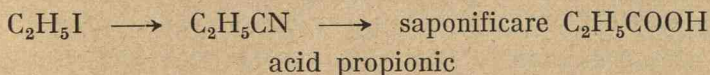


Dacă în ligidul rămas în balon punem KOH suficient și continuăm distilarea, se obține acum și amoniacul liber.

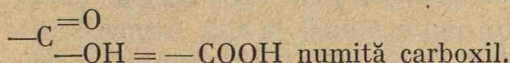
Reacția, care are loc sub influența acizilor și la care aceștia joacă rol de catalizator, se numește *saponificarea nitrililor*. Cum vedem am plecat din CH_3I și prin intermediarul nitrilelor am ajuns la un acid cu un atom de C mai mult, decât era în iodură.



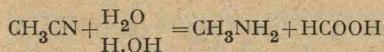
Tot așa din Iodura de etil $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ avem



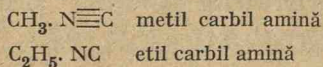
Saponificarea nitrilelor servește deci la prepararea acizilor cari au un C mai mult decât radicalul derivatului halogenat. Ea mai dovedește că în acizi avem grupa



Isonitrilele încălzite cu acizi sunt atacate, mirosul respingător dispare și din produsele de distilație izolăm acidul formic. Dacă adăugăm în balon soluție KOH și distilăm din nou, obținem acum și o *amină primară*, conform reacției

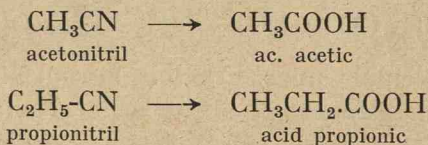


În acest caz N rămâne fixat la CH_3 , iar C se separă sub formă de acid formic. Atunci structura isonitrilelor este



Isonitrilele se mai numesc și *carbilamine*. La numire se adaugă și numele radicalului alcoolic conținut în ele: metilcarbilamină etc.

La *nitrile* numirea se face ori sub formă de cianură de metil. etil, etc... sau după numele acidului obținut prin saponificare



Reacțiunile nitrilelor și isonitrilelor arată că structura acidului formic, acetic, etc. este

H.COOH, acid formic, (H legat la *carboxil*)

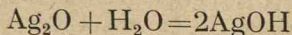
CH₃COOH, acid acetic (CH₃ legat de carboxil)

C₂H₅—COOH, acid propionic (etil legat la carboxil).

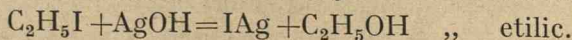
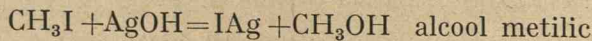
Acizii organici au deci în ei grupa *carboxilică* (carboxilul, —COOH).

E. Derivații halogenați și Oxidul de argint umed. Alcoole.

Tratând un derivat halogenat cu Ag₂O umed se obține iodura de argint și un alcool. Oxidul de argint Ag₂O este foarte puțin solubil în apă, anume $2,16 \times 10^{-4}$ gr. mol. la litru la 25°. Soluția aceasta are reacție alcalină și prin urmare în ea se găsesc ioni de OH (oxidril). Atunci în apă avem reacția



iar AgOH suferă disociație electrolitică în apă, ca și KOH, etc. Reacția de mai sus care conduce la alcoole se poate explica în felul următor



După felul acesta de sintetizare, se vede că alcoolele trebuie să conțină în molecula lor grupul OH.

Se vede din cele de mai sus că putem trece dela o hidrocarbură, prin intermediarul derivatului halogenat și prin oxid de argint umed, la alcoole.

Alcoole.

Din produsele licide obținute prin distilarea uscată a lemnului s'a putut isola un ligid de formula CH_4O numit *alcool metilic*. În fermentarea alcoolică a diferite substanțe, rezultă licide, cari conțin *alcool etilic* de formula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Il găsim în vin, bere, cidru, țuică, cognac, etc.; toate fermentările au loc sub influența *drojdiei de bere* și în toate se transformă *glucosa* (formată fie din zaharosă, fie din amidon ori celulosă) în alcool și acid carbonic. Schimbarea o cunoaștem din clasa IV.

Există alcoole propilice, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, butilice $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, etc. Comparând formula alcoolelor cu a hidrocarburilor, cu acelaș număr de atomi de carbon constatăm că în alcoole avem un atom de O mai mult decît în hidrocarbură.

CH_4 metan CH_4O alcool metilic
 C_2H_6 etan $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ alcool etilic, etc.

Având în vedere tetravalența carbonului, putem presupune pentru aceste alcoole numai o structură, cu O interpus între C și H, și formând grupa OH. Am avea deci

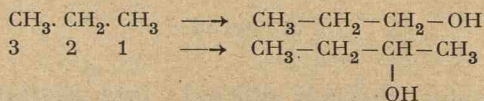
alcool metilic CH_3OH
 alcool etilic $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Această structură este întărită atât de sinteza alcoolelor din Iodurile radicalilor hidrocarbonați cu Ag_2O umed, cât și de producerea lor din amine primare și acid azotos.

Alcoolele derivă deci din Hidrocarburi prin substituirea unui H prin o grupă OH. Ele conțin grupa OH. Toate,

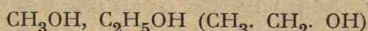
proprietățile lor se explică prin prezența acestei grupe
Le vom trece pe rând în revistă.

a) *Isomerie*. Din propan, teoria prevede existența a două alcoole propilice :

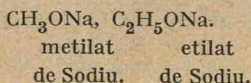


Primul are OH la C terminal 1 (ori 3); al doilea are OH legat la Carbonul dela mijloc, Carbonul 2. Există în realitate două alcoole propilice, unul care ferbe la 97° este *alcoolul propilic normal* și altul la $82^{\circ},4$ *alcoolul propilic secundar*. Tot așa avem mai multe alcoole butilice.

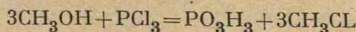
b) De oarece în alcoole un H este altfel unit la C (ca OH), decât ceilalți atomi de H, putem prevedea că un H va avea alte proprietăți decât ceilalți atomi de H, direct legați la C; așa în



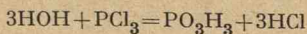
un singur atom de H poate fi înlocuit cu Na când punem Na metalic în alcool. Sub degajare de H rezultă corpuri numite *alcoolate*,



c) Tratând un alcool cu PCl_3 are loc reacția :



În această reacție se vede că un OH este înlocuit prin Cl, ceea ce denotă prezența grupei oxidril în alcool. Cu apa reacția era asemănătoare



PO_3H_3 este acidul fosforos. Această reacție constituie metoda cea mai bună pentru prepararea derivăților halogenați.

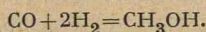
Alcoolul metilic sau spiritul de lemn, CH_3OH . Metanol.

În proporție de 1 %—2 % se găsește în pătura apoasă obținută în tehnică din distilarea lemnului. În această pătură se mai găsește acid acetic (cam 10 %), apoi ace-

tonă. Ligidul este neutralizat cu var și prin distilare fracționată se obține alcoolul metilic.

Alcoolul metilic este un ligid incolor, mobil, de reacție neutră; arde cu flacăra slabă. Are gust arzător. Se amestecă cu apa în orice proporții.

Are numeroase întrebuințări în tehnică, ca dizolvant al grăsimilor și unor rășini (*Schellack*). Este otrăvitor. Băut produce orbire și chiar moarte. Când este impur servește la denaturarea alcoolului (spirtului). Alcool metilic curat servește la prepararea coloranților de anilină, la prepararea de lacuri (*Vernis*), formalinei. Pentru prepararea lui se utilizează în timpurile din urmă amestecul de CO și H₂ numit *gaz de apă*. Trecând acest amestec la temperaturi cuprinse între 220⁰ — 300⁰ peste catalizatori (pulbere de Zinc care conține Cupru, sau Oxid de Zinc și de Crom) sub presiune de 150—200 Atm., se obține *alcool Metilic*.



Avem astfel un nou exemplu de producere de compuși organici din substanțe minerale. Primul exemplu, l-am văzut la *Metan*. Se mai dă alcoolului metilic și numele de *Metanol*.

Alcool etilic.

Experiență. — Preparare de alcool, prin fermentare, se dizolvă 50 gr. zahăr în 500 cmc. apă și se adaugă 5 gr. drojdie de bere proas-

pătă, care fusese în prealabil sfărâmată și suspendată în 10 cmc. apă prin agitare cu o baghetă. Se încălzește pe o baie mariană. Pe la 35⁰—40⁰ începe fermentarea. Bioxidul de Carbon degajat este trecut prin apă de var, fig. 15. După ce a încetat degajarea de CO₂ se pune la balon un tub lung de vr'o 80 cm. și se încălzește ligidul la fierbere. Vaporii cari es din tub se aprind când apropiem un chibrit aprins.

Distilând vin sau bere, se obține un ligid care conține alcool.

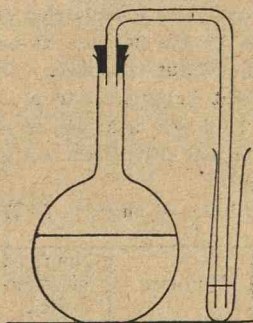


Fig. 15.



Fig. 16.

Alcoolul etilic este lichid mobil, cu miros și gust caracteristic. Se amestică cu apa în orice proporție. Când se face amestecul se constată contracție de volum. Dacă punem într'un tub lung de un metru, închis la un capăt și deschis la celalt apă pe lungime de 48 cm. și alcool absolut pe restul de 52 cm și astupăm cu un dop, se constată după amestecul lichidelor o coloană lungă numai de 96 cm. În timpul scuturării tubului lichidul se încălzește.

Alcoolul dizolvă multe corpuri : iod, eter, cloroform, benzol, schellack, grăsimi etc.

Soluția în apă are reacție neutră.

Densitatea amestecurilor de alcool și apă variază cu concentrarea. Luând cu un densimetru densitatea, vom ști din tabele concentrarea în alcool. Unele densimetre sunt graduate așa încât cetim direct concentrarea în alcool. Ele se numesc atunci *Alcoolometre* fig. 16.

Alcoolul este întrebuințat în cea mai mare parte în tehnică ca dizolvant, apoi la prepararea substanțelor organice ; de asemenea servește drept combustibil pentru motoare. O parte servește la consumat sub forme de diferite băuturi alcoolice.

Alcoolul destinat industriei este alcool *denaturat*, adică făcut impropriu pentru băut prin adăogire de alcool metilic, ori piridină etc. Acest alcool este mai efitin, decât cel întrebuințat la prepararea băuturilor alcoolice.

Dăm aici densitatea și punctele de fierbere a câtorva alcoole.

	Numirea	Numirea sistematică	Densitate	Pct fierbere.
CH_3OH	alcool metilic	metanol	0.792	65 ⁰
$\text{C}_2\text{A}_5\text{OH}$	„ etilic	etanol	0.789	78
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	„ propilic	propanol	0.804	97 (normal primar)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	„ butilic	butanol	0.804	117 „ „
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$...	„ amilic	pentanol	0.815	138 „ „

Marele număr de combinații organice a necesitat o încercare de nomenclatura sistematică. Pentru numirea alcoolelor s'a admis ca să se plece dela numele hidrocarburei cu acelaș număr de atomi de Carbon

și să se adauge terminația *ol*. Așa au rezultat numirile metanol, etanol, propanol etc.

În isomere se arată numărul atomului de C la care este legat OH.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ este alcool propilic primar sau 1 propanol
 3 2 1

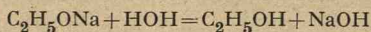
$\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_3$ alcool propilic secundar, ori 2 propanol.

Prezența fruei OH legată de radicalii alcoolici imprimă alcoolelor o serie de proprietăți comune ca acțiunea Sodiului metalic, a PCl_3 ori PCl_5 . Se zice că grupa OH, în aceste cazuri imprimă compuşilor *funcțiune alcoolică*, iar OH este *grupa funcțională*.

O proprietate comună tuturor alcoolelor este și formarea de *esteruri*.

A. Alcoolate.

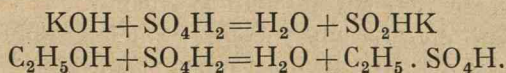
A. **Alcoolate.** — Intr'o probetă prevăzută cu dop și tub abducător se pun vr'o 5 cmc. de alcool absolut. Se aruncă în probetă bucăți de Sodiu metalic și se prinde pe apă gazul, care se dezvoltă. Se constată că-i Hidrogen. După răcire, în probetă se găsește o masă solidă, compusă din *etilal de Sodiu*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Punând-o în apă se constată că apa capătă proprietate alcalină, în urma hidrolizei



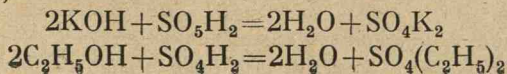
Numai un H din alcool este înlocuit cu metalul alcalin. Din alcool metilic se obține *metilal* de sodiu, CH_3ONa . Toate alcoolele prezintă această proprietate. Productele obținute, numite în genere *alcoolate* sunt solubile în alcool. Alcoolatele joacă mare rol în sintezele organice

B. Esteruri.

Prezența grupei OH în alcoole și hidrații alcalini, KOH, face că aceste corpuri prezintă o reacție comună față de acizi. Așa



Tot așa



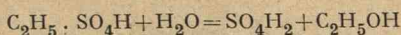
Prin eliminare de apă rezultă corpuri analoage sărurilor și în cari avem un radical alcoolic substituit unui H bazic din acid; aceste corpuri se numesc *esteruri*.

$C_2H_5 \cdot SO_4H$ este acidul etil sulfuric
 $SO_4(C_2H_5)_2$ este sulfatul de etil.

Cităm câteva esteruri, în afară de cele de mai sus.

$CH_3 \cdot SO_4H$	acid metilsulfuric
$SO_4(CH_3)_2$	sulfat de metil
$NO_3C_2H_5$	nitrat de etil
$NO_2C_2H_5$	azotit de etil
$PO_4(C_2H_5)_3$	fosfat de etil
$PO_4(C_2H_5)_2H$	acid dietil fosforic
$PO_4(C_2H_5)H_2$	„ etil fosforic. etc.

Prepararea acidului etil sulfuric. — *Intr'o probetă se toarnă cu precauțiune 2 cmc. de acid sulfuric conc. peste 2 cmc. alcool absolut ori cel 96%, se dezvoltă multă căldură. Amestecul este încălzit încă scurt timp, apoi răcit și turnat în 25 cmc. apă rece. Se ventralizează cu CO_3Ba pulberulent, până ce cu lacmus nu mai constatăm reacție acidă. Se dezvoltă CO_2 și se formează SO_4Ba insolubil. Se filtrează. O parte din filtrat este tratat cu H_2SO_4 diluat; se obține precipitat de Sulfat de Bariu, ceia ce dovedește că în soluție era o sare solubilă de Bariu. Această sare este etil sulfatul de Bariu, $(C_2H_5, SO_4)_2, Ba$, solubil. Restul liciidului filtrat este încălzit cu HCl dil. Se precipită SO_4Ba . In această operație acidul etil sulfuric pus în libertate de către acidul clorhidric a fost discompus de apă, formându-se SO_4H_2 și alcool*



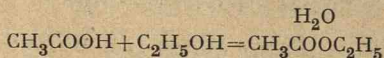
Acidul sulfuric cu Clorura de Bariu din soluție a dat precipitatul de SO_4Ba .

Toate esterurile prin încălzire cu acizii sufăr discompunerea de mai sus în acid și alcool.

In afară de esterurile formate cu acizii minerali, există și esteruri formate din alcoole și acizi organici, ca, acidul formic, acetic,..

Experiență. — *Intr'o probetă se pun 3 cmc. alcool 96% și 5 cmc. H_2SO_4 conc.; se mai adaugă 3 cmc. de acid acetic glacial. Se prevede probeta*

cu tub abductor și dispozitiv de răcire, cum arată figura 17. În probeta cu lăcid se aruncă vr'o 2 perle (mărgele) de sticlă. Se încălzește. Probeta a doua pusă în apă rece servește să prindă lăcidul separat prin distilare. Lăcidul este acetat de etil $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ de miros plăcut

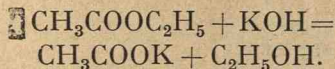


Dacă repetăm operația în acelaș fel cu alcool amilic acid acetic și H_2SO_4 se obține acetat de amil, $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, care miroase a pere.

Experiență. — Într'un balon de 500 cmc. se pun 200 cmc. apă, 50 gr. KOH și 20 gr. acetat de etil. Se ferbe lăcidul în balonul prevăzut cu refrigerent ascendent fig. 14. După aceea se leagă refrigerentul pentru a distila lăcidul fig. 6,7.

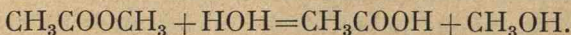
În lăcidul care se obține prin distilare avem alcool și apă. În balon a rămas soluție de acetat de K.

Reacția care a avut loc este următoarea



Discompunerea aceasta a esterurilor sub influența hidraților alcalini se numește saponificare.

Esterurile ca $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ dizolvite în apă sufăr discompunere și prin ferbere în prezența acizilor diluați; în reacție intervine apa, iar acidul joacă rol de catalizator.



și această din urmă discompunere se numește tot saponificare. Aceasta e proprietatea importantă a esterurilor. Le mai putem prepara dintr'o sare, prin tratare cu iodura unui radical alcoolic

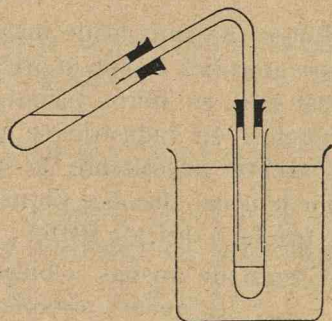
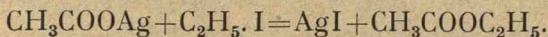
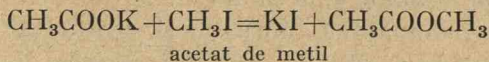
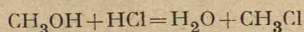


Fig. 17

Experiența. — Se încălzește într'o probetă un amestec de 1 cmc. de Metanol, un volum egal de SO_4H_2 concentrat și de HCl conc. Vaporii cari se degajă ard cu flacără verde palidă. S'a format CH_3Cl gazoasă.



Acidul SO_4H_2 conc. a servit să extragă apa. Derivații halogenați apar deci ca esteruri a acizilor halogenați cu alcoolele.

Una din cele mai bune metode pentru extragerea apei dintr'un alcool și un acid constă în a trece HCl gazos și uscat prin amestecul de alcool și acid. După câțva timp se varsă amestecul în apă. Esterurile, fiind puțin solubile în apă formează o pălură lăcidă a parte. Cu ajutorul unei pâlnii cu robinet le putem separa.

Esterurile sunt licide incolore, de reacție neutră, cari nu se amestică cu apa în orice proporție. Sunt mai ușoare decât apa, cu miros plăcut care amintește pe acel al fructelor. In industrie se prepară, fiind întrebuințate ca esențe mirositoare la prepararea bomboanelor, a unor băuturi alcoolice (liqueur) etc. Cităm câteva esențe de fructe, fabricate astfel :

- Esença de ananas — butirat de etil
 „ „ mere — valerianat de amid
 „ „ caise — butirat de amid
 „ „ pere — acetat de amid
 „ „ fragi — acetat și butirat de etil
 „ „ cognac — acetat și azotat de etil
 „ „ vin — esterul etilic al acidului enantilic.

In natură se găsesc *esteruri solide*, ale acizilor, ori alcoolelor cu mulți atomi de carbon.

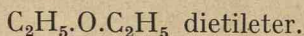
Ceara de albine palmitat de miricil (milisil) și acid cerotic (cerotinic), $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$.

Sperma coeti, din cap de balenă ori cașalot ; palmitat de cetil.

Ceara secretată de unele plante ; așa *ceara de Carnauba* de pe frunzele unor palmieri, cari formează păduri în Brazilia, din alcool miricilic și cerotat de miricil. Alcoolul cetilic $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, alcoolul miricilic $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$. De origină vegetală este și *ceara de China*.

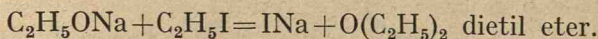
C. Eteruri.

După cum în chimia minerală pe lângă hidroxidul KOH avem și oxidul $K_2O=KOK$, tot așa putem avea cu radicalii alcoolici, pe lângă alcool CH_3OH , $R-OH$ și *oxizii* acestor radicali CH_3-O-CH_3 , $C_2H_5.O.C_2H_5$ etc. Acești oxizi ai radicalilor alcoolici se numesc *eteruri*. Când cei doi radicali sunt identici, avem *eteruri simple* $CH_3.O.CH_3$ dimetil eter.

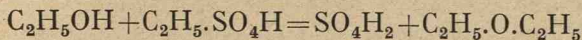


Când radicalii sunt diferiți avem *eteruri mixte* $CH_3.O.C_2H_5$, metil-etil eter. Se prepară :

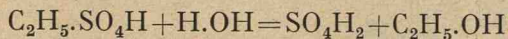
1. Din alcoolat cu o iodură



Prepararea eterului. Dacă încălzim alcool etilic cu acid etilsulfuric se obține *eterul* obiciniuit, conform reacției



Reacția de mai sus amintește reacția de saponificare



Pentru preparare se utilizează un balon cu tubulură laterală legată de un refrigerent, prin care circulă un curent de apă rece. Balonul este prevăzut cu un dop cu două deschideri, prin cari pătrund o pâlnie (leică) cu robinet și un termometru, ambele până aproape de fundul tubului, fig. 18. In balon se pun 50 cmc. alcool 90% și 50 cmc. H_2SO_4 conc. Se încălzește ligidul la 140^0 : se formează în aceste condiții acidul etil sulfuric; distilația începe. In acest moment se lasă să curgă din pâlnie cu încetul alcool așa fel ca temperatura să rămână 110^0 . Se produce eter, care trece la distilare.

Când vrem să preparăm cantități mari de eter, utilizăm în locul pâlniei un rezervor cu alcool, fig. 19. Curentul este lăsat mai repede ori mai încet cu ajutorul unui clește, care strânge tubul de cauciuc, care servește de legătură între rezervor și balon.

Ligidul obținut din distilare are eter și alcool. Pentru îndepărtarea alcoolului ligidul este scuturat cu un volum egal de apă, într'o leică

(pâlnie) de separare (pâlnie cu robinet), fig. 12. Apa extrage alcoolul Eterul, fiind mai ușor, formează o pătură lăcică la suprafața apei. Cu

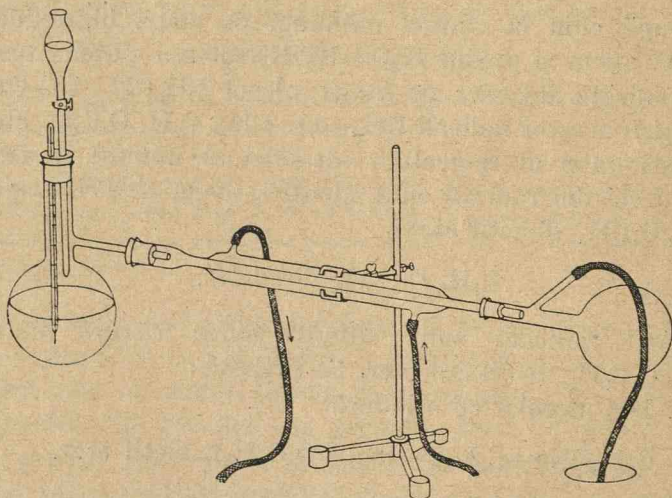


Fig. 18.

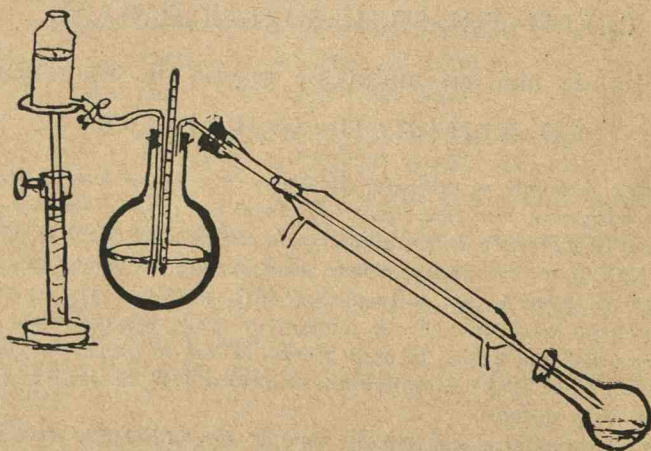


Fig. 19.

ajutorul robinetului se separă pătura apoasă, iar eterul este uscat cu pulbere de clorură de calciu topită, cu care este scuturat.

Eterul se mai numește și *eter sulfuric*, de oarece s'a crezut multă vreme că are și S în compoziția lui. Este foarte volatil. Trebuie evitată apropierea de o flacără, căci se aprinde repede. *Nu trebuie încălzit niciodată eter*, ori *benzină*, etc. cu flacără, ci numai cu apă ferbinte. Aerul care are vapori de eter este extrem de explosibil. Eterul este slab solubil în apă. Evaporat brusc produce răcire. De aceea e utilizat în acest scop. Aruncat pe piele sub formă de picături cu ajutorul unui pulberizator, răcirea produsă este așa de mare, încât determină insensibilitatea pielii.

Inhalat produce anestezie generală. De aceea e întrebuințat în operațiile chirurgicale, uneori, în locul clo-roformului.

Experiență. — *Intr'un pahar se pune eter, prin care se suflă aer cu ajutorul unui suflai. Răcirea produsă face să înghețe apa din o prubetă. Răcirea prin evaporarea de eter se poate arăta și în modul următor: se pune un pahar cu eter pe o placă de sticlă udată cu apă, Suflând aer prin eter, apa îngheață și paharul rămâne prins de placă.*

Se acopere rezervorul unui termometru cu vată; se varsă eter peste învăliși și se poartă termometrul prin cameră. Se constată scădere de temperatură.

Eterul disolvă grăsimile. Se poartă prin eter hârtie pe care s'a depus pe de grăsime. Se scoate apoi hârtia și se lasă să se evaporeze eterul. Petele dispar.

S'a constatat că dacă se adaugă la liciid Sulfat de Al sau de Pb (5% din greutatea liciidului din balon) producerea de eter este ușurată și destilarea se face regulat la 120°.

De oarece producerea de eter din alcool este de fapt o deshidratare, s'a constatat că ea se poate face și în modul următor:

Se conduc vapori de alcool peste alun, care a fost deshidratat prin încălzire la 125°. O variantă constă a conduce vaporii de alcool peste Al₂O₃, preparat prin precipitare și care este încălzit la 240°—260° (merge bine numai cu alcoolele, cari, ca CH₃OH nu pot da Olefine).

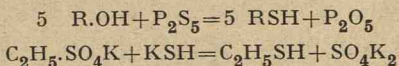
E. Combinațiile dintre radicali alcoolici și sulf.

Mercaptane. — Din punct de vedere chimic S presintă mari analogii cu Oxigenul. Combinației H₂O îi corespunde H₂S.

După cum din H.OH avem alcoole R—OH, tot așa avem combinații R.SH numite *mercaptane*. CH₃SH metilmercaptan, C₂H₅SH

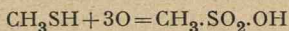
etilmercaptan. După cum H_2S este acid, pe când apa este neutră, tot așa mercaptanele sunt acide; ele formează compuși $R-SK$ analogi alcoolatului $R.OK$. H_2S este gazos la temperatura ordinară, pe când apa e ligidă; tot așa mercaptanele au puncte de fierbere mai joase decât alcolele, corespunzătoare.

Mercaptanele iau naștere în diferite reacțiuni; așa

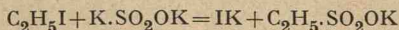


Se formează de asemenea trecând amestec de vapori de alcool și H_2S peste oxid de Thorium, încălzit la $300^0 - 350^0$ (catalizator).

Mercaptanele sunt licide cu miros extrem de respingător. Sunt *foarte oxidabile*. Tratate cu HNO_3 sunt oxidate și trecute în corpuri numite *acizi sulfonici*

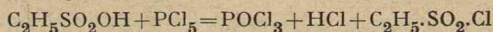


În transformarea aceasta S rămâne legat direct la C, cum era și în mercaptan. Săruri de-a lor se formează și din iodura radicalului alcoolic și un sulfit.



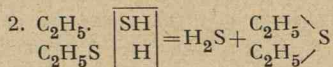
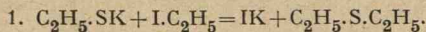
Pentru sulfit avem formula asimetrică $K \cdot SO_2OK$.

Acizii sulfonici sunt acizi foarte puternici; ei sunt reduși în mercaptane. Cu PCl_5 înlocuiesc un OH cu Cl, dând *cloruri acide*

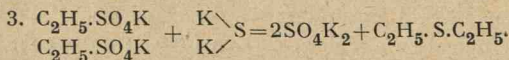


Tioeteruri. Corespund eterurilor. Au structura $R-S-R_1$.

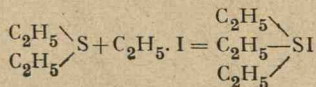
— Se produc prin reacțiile:



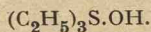
trecând mercaptane peste CdS încălzită la 350^0 (catalizator).



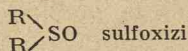
Tioeterurile sunt licide insolubile în apă, de reacție neutră. Ca și aminele, ele adăunează $C_2H_5 \cdot I$ etc..., S trece în S tetravalent și se formează combinații de Sulfonium



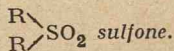
Cu Ag_2O umed se obține o bază puternică



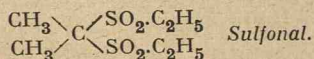
Tioeterurile se oxidează ușor. Prin oxidări potrivite se obțin



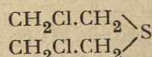
sau



Un product important, în structura căruia avem sulfone, este *Sulfonalul* întrebuințat ca narcotic.



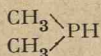
Un compus întrebuințat în războiul 1914–1918 este așa numitul *Gaz-muștar*, *Iperita*



Combi-nații de radicali alcoolici și P, As. — Fosforul cu radicalii alcoolici dă combinații numite *fosfine*, analoge aminelor și fiind baze mai puternice decât PH_3 . Avem astfel :



o fosfină primară
metil fosfină



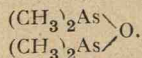
o fosfină secundară
di metil fosfină



o fosfină terțiară
trimetil fosfina

Bazele de *phosphonium* $(\text{CH}_3)_4\text{P.OH}$ sunt baze foarte puternice. Fosfinele se oxidează ușor, fie cu aer, fie cu HNO_3 corespunzător faptului că și Ph este ușor oxidabil.

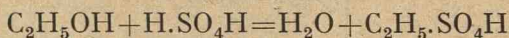
Arsine. — Se cunosc *Arsine primare, secundare și terțiare*. Importante sunt combinațiile cari au grupa $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{CH}_2 / \end{array} \text{AS}$ —, monovalentă, numită *Kacodil* (rău mirositor). Din distilarea unui acetat cu As_2O_3 rezultă *oxidul de cacodil*



Din acest corp se prepară celelalte combinații de cacodil. Tratând oxidul cu HCl se obține clorura de cacodil $(\text{CH}_3)_2\text{As.Cl}$.

E. Hidrocarburi nesaturate.

Condițiile în cari se face deshidratarea alcoolelor joacă un rol hotărîtor în ce privește natura produselor obținute. Așa am văzut că la încălzirea ac. sulfuric cu alcool etilic, are loc o deshidratare, care conduce la acid etil sulfuric



Dacă punem alcool cu acid sulfuric și dacă se formează acidul $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_4\text{H}$, adăogare de alcool la 140° conduce la formare de *eter*. Alte ori deshidratarea se face așa că avem formare de hidrocarburi, nesaturate ca etilenul, propilenul, etc., de cari ne vom ocupa în capitolul următor.

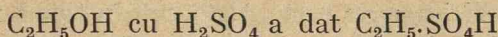
D. Hidrocarburi nesaturate.

Etilen. Intr'un balon cu fund rotund se pun 10 cmc. alcool $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, peste care se toarnă cu încetul 25 cmc. SO_4H_2 conc. Se aruncă în ligid năsip fin pulberizat și uscat și se amestică prin scuturare, până ce formează o pastă groasă. Se pune dop cu tub abductor și se încălzește balonul pe pânză de sârmă. Gazul rezultat este prins pe apă, în cilindri; el arde cu flacără *luminoasă*. Compoziția lui este C_2H_4 . El se numește etilén. El se mai poate obține din bromură de etil tratată cu potasă alcoolică

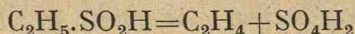


Experiență. — Un cilindru de vr'o 500 cmc. plin cu Etilen, este pus cu gura 'n jos peste allul, ținut cu gura'n sus și-n care am pus o picătură de Brom, care s'a evaporat. Se dau de-o parte plăcile de sticlă, cari le închideau, după ce am învărtit cilindrii așa ca acum să fie cel cu Brom de-asupra. După puțin timp Bromul a dispărut, iar pe părțile cilindrilor se observă picături oleioase. Dacă conducem gaz etilen prin apă de Brom, pînă ce culoarea Bromului dispăre, se poate obține un ligid oleios de formula $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$;

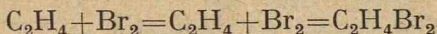
Explicarea reacțiilor este următoarea :



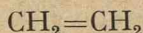
Acesta prin încălzire dă etilen



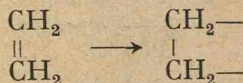
Prin tratare cu *Br* avem



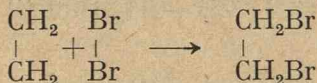
De oarece hidrocarbura C_2H_4 dă loc la reacții de adițiune, însemnă că ea mai are valențe de rezervă ; se zice că este hidrocarbură nesaturată. Rezerva de valențe se arată prin aceea că acum între atomii de C se satisfac câte 2 valențe ale acestor atomi, ceea ce se arată prin formula structurală



Se zice că între atomii de Carbon avem o *legătură dublă*. În prezența *Br* una din legături se disface



și la valențele libere se adăunează *Br*, care satisface 2 valențe cu formare de *Bromură de Etilen*



În felul acesta, structura *Bromurei de etilen* este bine fixată. Cei doi atomi de *Br* se găsesc fixați, câte unul la fiecare atom de Carbon. Tot așa avem *clorura de etilen* (oloiul Olandezilor).



În nomenclatura sistematică aceste combinații se vor numi **1,2 dibrom etan** și **1,2dicloretan**. Deshidratarea alcoolului $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, așa ca să dea *etilen* se poate face

și în felul următor: se trec vaporii de alcool produși în flaconul *Erlenmeyer* peste Al_2O_3 pus în tubul orizontal fig. 20. Tubul cu oxid este încălzit la $300^\circ\text{--}400^\circ$. O parte din vaporii liciilor volatile se condensază în flaconul spălător, iar gazul etilen este prins pe apă în cilindri. În tub se pot pune sfere mici de argilă, la $300^\circ\text{--}400^\circ$

Există și alte hidrocarburi cu o legătură dublă în moleculă. Dăm câteva cu indicația atât a numirilor vechi, Etilen, propilen, etc. cât și a celor sistematice, cu terminația *en* în loc de *an* de la hidrocarburele saturate cu același număr de atomi de Carbon.

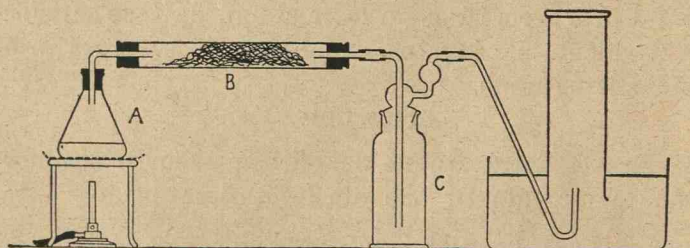


Fig. 20.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Etilen, Eten

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ Propilen, propen

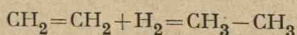
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ Dimetil etilen simetric,
2,3 buten

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ Etiletilen sau 1,2 buten

Prin numere se arată locul legăturii duble.

De oarece aceste corpuri adăunează Cl_2 , Br_2 și dau naștere la corpuri oleioase, au fost numite și *Olefine*. În petrol și gazul de luminat se găsesc și olefine.

Lectură. — Olefinele adăunează H_2



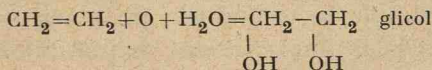
Se trece amestec de Etilen și H_2 peste pulbere de Ni la 300° . Este fenomen de *catalisă*.

Formula generală a Olefinelor este $\text{C}_n \text{H}_{2n}$.

Intre reacțiile de adițiune mai notăm



Cu soluție de MnO_4K etilenul este oxidat, cum arată reacția



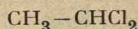
Am văzut că din acțiunea Cl asupra Etanului, s'au obținut și două cloruri isomere: una $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ de punct de fierbere 84^0 este identică cu *clorura de etilen* obținută prin adițiune de Cl la etilen și numită *Licoarea Olandezilor*. Structura ei este deci



| . Prin Ag_2O umed (sau alte metode) se obține din ea *glicol*.



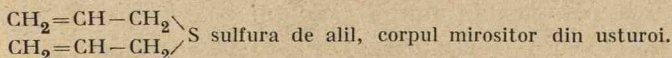
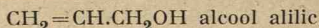
Celalt isomer are atunci structura



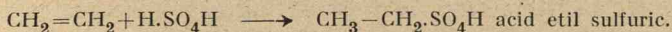
Se numește *clorură de etiliden* (1 diclorețan). Ferbe la 58^0 .

Există *bromură de etilen* $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ și *bromură de etiliden* $\text{CH}_3-\text{CHBr}_2$. Clorura și bromura de etiliden prin încălzire cu apă și PbO trec într'un corp, pe care îl vom studia mai în urmă, numit *aldehydă*.

Se cunosc și compușii următori, în cari avem legături duble:

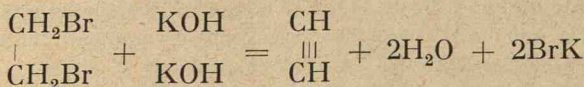


Olefinele pot adiționa ac. Sulfuric cu formare de acid *alkilsulfuric*



Acetilen (Etin).

Încălzind bromura de etilen $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ cu potasă alcoolică, se obține un gaz de formula C_2H_2 numit *acetilen* conform reacției



Este o hidrocarbură nesaturată în care există o legătură *triplă* între atomii de Carbon. Ea adiționează

4H,4Cl, etc. Gazul *acetilen* arde cu flacără luminoasă. Trecut prin soluție amoniacală de AgNO_3 se obține un precipitat alb de formula C_2Ag_2 , acetilură de argint. Gazul trecut prin soluție amoniacală de Cu_2Cl_2 dă precipitat de *acetilură de Cupru*, galbăn-roșietică C_2Cu_2 . Filtrând precipitatele și uscându-le pe plăci de porțelană poroasă, constatăm că sunt explosibile. Trebuie preparate cantități mici. Cum se vede H din acetilen poate fi înlocuit prin metale. Inlocuirea lor cu Ca dă compusul C_2Ca , numit *Carbură de Ca* sau *Carbid*.

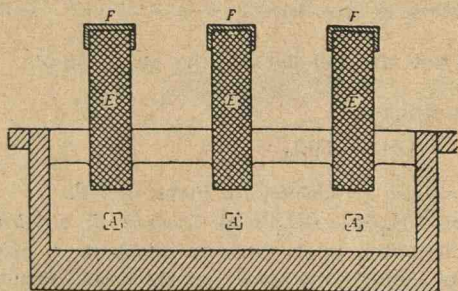
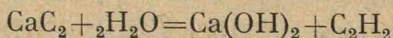


Fig. 21.

Carbura de Ca se prepară în mari cantități în industrie dacă amestecăm pulbere de var (CaO) cu pulbere de Cărbune (cocs) și supunem amestecul la acțiunea arcului voltaic.

(fig. 21) Această carbură de Calciu servește la prepararea compusului numit *Calcium cianamida*. În țară la noi aveam o asemenea fabrică la *Diciosânmartin*; productul obținut CN_2Ca (var azot, calcium cianamida) servește la prepararea NH_3 și ca îngrășămintă agricolă.

Carbura de Ca cu apa dă acetilen



Acetilenul produs astfel este gaz incolor, cu miros displăcut din cauza unor cantități mici de gaze NH_3 , PH_3 și altele, cu cari este amestecat. Acesta este otrăvitor. Flacăra lui este luminoasă și de aceea este întrebuințat la luminat¹⁾. Dacă introducem curent de Oxigen în flacăra

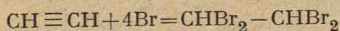
1) În comerț se găsesc cilindri cari conțin acetilen dizolvit în acetonă, sub presiune de 12 atm. Aceștia servesc la luminatul vagoanelor de drum de fer, la automobile etc...

de acetilen se obține o temperatură extrem de înaltă, 3500⁰. De aceea flacăra servește fie la tăerea autogenă a plăcilor de fer, fie la lipirea plăcilor de oțal, a șinelor, etc. (lipire autogenă). Acetilenul curat nu are miros neplăcut. Este puțin otrăvitor. Produce la respirație surzenie și se întrebuițată ca anestezic în chirurgie sub numele de *Narcylen*. Se obține acetilenul și din combinarea directă a C cu H. În acest scop facem să sară un arc voltaic între doi electrozi de cărbune într-o atmosferă de H. fig. 22. (Sinteza *Berthelot*).

Experiență. — Într'un balon de vr'o 100 cmc. se pune apă și se aruncă o bucăciță de carbură de Calciu. Se pune imediat dopul prevăzută cu tub abductor și se prinde acetilenul pe apă.

Se dă foc gazului și se observă flacăra strălucitoare.

În alt cilindru cu acetilen se adaugă ceva apă de Brom și se scutură. Se observă că colorarea bromului dispăre și se formează picături oleioase de tetrabrometan, produs prin adițiune



Dacă se scutură gaz de luminat (distilarea huilei) prins într'un cilindru cu apa de Brom se observă din nou formarea de picături oleioase. În gazul de luminat obținut din distilarea Huilei avem Etilen și acetilen.

Cetire. — Răcind acetilenul cu aer lichid se obține acetilen solid. Acesta mestecat cu oxigen lichid dă un corp de putere de explozie încă năntrecută.

De asemenea sunt explosibile amestecurile de acetilen și aer. Și acetilenul singur, când este comprimat la presiuni mai mari de 4 atm. este explosibil. Este de ajuns ca într'un punct să apară o scântee (de exemplu când învărtim ventilul cilindrului în care este gazul comprimat) pentru ca să aibă loc explozie puternică. De aceea nu se poate ținea gazul comprimat în bombe (cilindri) de oțal. Acetilenul se dizolvă în acetonă și soluția absorbită în *Kieselguhr* este utilizată ca explosibil.

În aceste explozii se separă Cărbune solid și Hidrogen. Discompunerea aceasta în C și H este favorizată de catalizatori metalici, fer și mai ales Cupru. De aceea în conductele prin cari a trecut multă vreme acetilen se depune Cărbune. De aceea la instalațiile de acetilen se evită tuburile de Cupru.

Vorbind despre origina petrolului, am amintit că *Sabatier* și *Sen-*

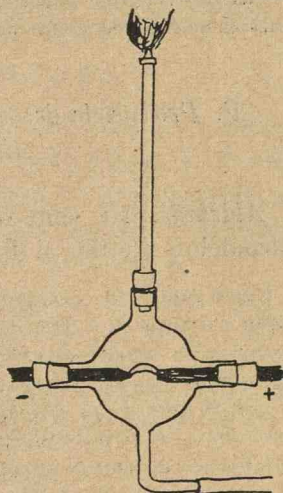
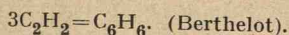


Fig. 22.

derens trecând amestec de acetilen și Hidrogen peste pulbere de Ni încălzită la 200° , au obținut un lichid analog petrolului american.

Chiar acetilenul singur trecut peste pulbere de Cupru la 300° dă amestec de hidrocarburi, căci pulberea de Cupru (catalizator) favorizează discompunerea acetilenului în C și H; acest din urmă cu restul acetilenului dă hidrocarburele (numite *Cupren*). Fără catalizator trebuie să încălzim acetilenul la 780° , ca să înceapă discompunerea repede.

Sub 780° acetilenul se polimerizează dând (Benzen) Benzol



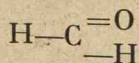
Una din cele mai importante întrebuințări a acetilenului este producerea de *aldehydă acetică* despre care vom aminti în capitolul următor.

F. Productele de oxidare ale alcoolelor. Aldehyde. Cetone. Acizi.

Aldehyde. Ni vom ocupa în primul loc de oxidarea alcoolelor metilic și Etilic.

Experi ență. — Se oxidează în flacăra unui bec Bunsen sau a unui suflai o spirală de cupru, dintre acelea ce servesc la analiza cantitativă organică. Se aruncă această spirală incandescentă (înroșită la flăcără) într'o probetă în care am pus un cmc de alcool metilic. Acesta se evaporează și reduce CuO de pe spirală în Cupru metalic. În acelaș timp se observă miros de formol (formalină). Oxigenul din CuO a oxidat alcoolul CH_3OH și l'a trecut în corpul CH_2O , care are doi atomi de H mai puțin decât alcoolul metilic. Corpul obținut se numește *aldehydă formică*.

Structura este fără îndoială aceasta



În ea avem un O legat prin dublă legătură la atomul de C; în acelaș timp mai există doi atomi de H legați direct la Carbon.

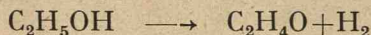
Se poate proceda și în modul următor: se trece aer încărcat cu vapori de CH_3OH printr'un tub de sticlă în care am pus spirala de Cupru. Încălzim tubul până ce spirala se înroșește; din acest moment are loc o vie reacție, care ține spirala incandescentă, chiar după îndepăr-

tarea flacărei. Gazurile le trecem prin apă, care dizolvă *aldehida* formică formată prin oxidare.

Soluția apoasă care are 40% aldehidă formică constituie *formolul* sau *formalina*, întrebuințată ca desinfectant.

Oxidarea alcoolului etilic.

a) Trecând vapori de alcool C_2H_5OH peste Cupru redus încălzit la 200^0-300^0 . Se separă din alcool Hidrogen și se obține corpul cu 2H mai puțin C_2H_4O



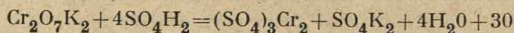
Corpul acesta a primit numirea de aldehidă, tocmai din cauză că are 2H mai puțin decât alcoolul *al(cool)dehyd(rogenat)*. In terminologia nouă aceste corpuri se numesc, adăogând terminația *al* la numele hidrocarburei, cu acelaș număr de atomi de Carbon

CH_2O Metanal

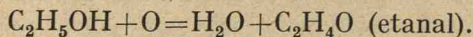
C_2H_4O Etanal

In laborator se prepară *etanalul* oxidând alcoolul etilic cu amestic oxidant de Bicromat de K și H_2SO_4 .

Experiență. — *Intr'o prubetă se pune un amestic de soluție de Bicromat de K ($Cr_2O_7K_2$) și acid sulfuric. Se adaoğă apoi 1—2c mc alcool etilic și se încălzește. Coloarea se schimbă din roșietic în verde (s'a format $(SO_4)_3Cr_2$) și se desvoltă vapori cu miros caracteristic. Gazul poate fi condensat. Reacțiile cari au loc sunt redete astfel:*



Oxigenul oxidează alcoolul C_2H_5OH (Etanolul)



Invers, reducând aldehidele, putem obține alcoolul corespunzător



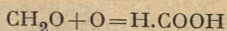
In acest scop soluțiile apoase de Etanal sunt tratate cu amalgamă de sodiu. Cum se știe apa este discompusă de Na din amalgamă și H

liber transformă *Etanalul* în *Etanol*, aldehida în alcoolul cu acelaș număr de atomi de Carbon.

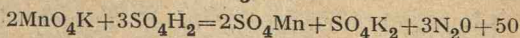
Se poate face reducerea și direct prin H. In acest scop trecem amestec de H și vapori de aldehidă peste Nichel fin divizat, care joacă rol de catalisator (*Sabatier—Senderens*).

Proprietățile reducătoare ale aldehydelor.

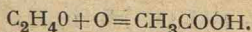
Experiență. — Se tratează soluție de formol cu soluție NaOH dublu normală (80 gr. NaOH la litru). Se adaugă apă oxigenată. Toată aldehida este oxidată și trecută în acid formic care cu NaOH dă Acetat de sodiu. Formula structurală a acidului formic o cunoaștem HCOOH
Reacția este următoarea



De asemenea etanalul prin soluția de MnO_4K și acid sulfuric este trecut prin oxidare în acid acetic, CH_3COOH .



Oxigenul oxidează aldehida



Această reacție servește ca punct de plecare la numirea aldehydelor, indicând după cuvântul aldehidă și numele acidului în care aldehida trece prin oxidare.

Metanalul se mai numește *aldehidă formică*, Etanalul este *aldehidă acetică*.

Reacțiile de mai sus arată că aldehydele sunt corpuri reducătoare.

Experiență. — Punând spirala de Cupru oxidată și înroșită în flacăra, într'o probetă în care avem ceva soluție de formalină, se constată că CuO este redus în Cu metalic. Din probetă se degajă vapori acizi ceiace se constată lesne cu hârtia umedă de *turnesol*, *lacmus*.

Intr'o probetă curată se pune soluție AgNO_3 ; se adaugă NH_3 pînă ce precipitatul Ag_2O produs este disolvit. Se adaugă câteva picături de soluție de formol; se constată că prin încălzire ușoară se depune argint pe sticlă. Metalul depus formează oglindă metalică.

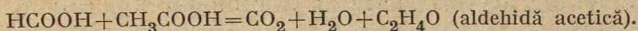
Se repetă experiența în acelaș fel cu sol. de aldehidă acetică.

In aceste cazuri aldehydele prin O din Ag_2O au fost trecute în acizii corespunzători, cari au format cu NH_3 sărurile de amoniu corespunzătoare.

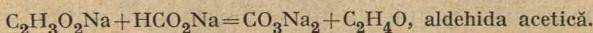
Aldehidele reduc licoarea *Fehling*. Din $\text{Sol. SO}_4\text{Cu}$ cu NaOH ori KOH avem precipitat albastru de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, prin fierbere acesta trece în CuO negru, insolubil. Dacă însă peste sol. de SO_4Cu punem întâi soluție de acid tartric și apoi KOH ori NaOH se obține un lichid colorat albastru închis numit licoare *Fehling*. În felul acesta oxidul de Cupru $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nu mai este precipitat. Dacă încălzim într-o probetă licoare *Fehling* și adăogăm ceva aldehydă formică ori acetică, se precipită Cu_2O roșietic uneori gălbui după starea de diviziune și cantitatea de reativ albastru.

În locul licoarei *Fehling*, mulți utilizează o altă licoare a lui *Ost* preparată din soluție SO_4Cu cu soluție CO_3HK și CO_3K_2 . Ea conține un carbonat dublu de Cu și K solubil. Tratată la încălzire cu aldehide, dă precipitatul Cu_2O . În aceste reacții aldehidele prin oxidare trec în acizi.

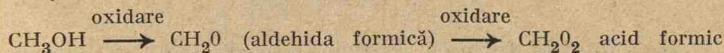
Invers. — Din acizi avem prin reducere aldehide. Reducerea în acizilor se face ușor prin acid formic, care este și el reducător, căci mai are H legat la C , formula lui fiind H.COOH . Pentru reducere se trec vaporii unui acid cu vaporii de HCOOH peste MnO (oxid manganos), încălzit la $300-350^\circ$. Oxidul acesta joacă rol de catalisator. Cu vaporii de acid acetic are loc reacția



Se pot reduce și sărurile acizilor cu formiați. Încălzind formiat de HCOONa cu acetat de Sodiu $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$, are loc reacția



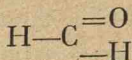
Cum se vede din alcoolele metilic și etilic putem prin oxidare să avem reacțiile



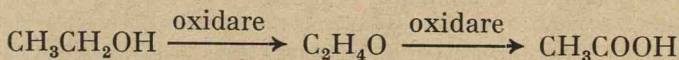
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (aldehyda acetică) $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ acid acetic Invers, din acizi prin reducere, obținem întâi aldehide, apoi alcoole. Aldehidele apar astfel ca produse intermediare între alcoole și acizi.

Structura aldehidelor.

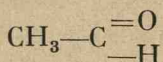
Pentru aldehyda formică avem



Structura aldehidei acetice apare acum din reacția



Ținând samă de structurile alcoolului și a acidului acetic, constatăm că oxidarea a avut loc la atomul de Carbon, de care era lipită grupa OH și că grupa CH_3 a rămas intactă. Pentru aldehida acetică rămâne posibilă numai formula structurală, în care se conservă grupa CH_3



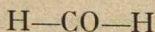
Structura aceasta este sprijinită de formarea aldehidei acetice din 1 diclorometan în ferbere cu apa cu oxid de Plumb. $\text{CH}_2\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{HCl}$.

Aldehida acetică apare ca homologul superior al celei formice. In aldehide avem deci grupa *funcțională* $-\text{C} \begin{array}{l} =\text{O} \\ -\text{H} \end{array}$, pe care o scriem $-\text{CHO}$.

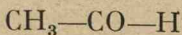
In această grupă avem O legat prin dublă valență la C, dând astfel grupa *carbonil* bivalentă



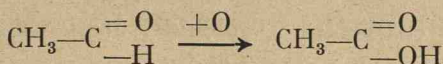
In aldehida formică ambele valențe sunt satisfăcute prin H



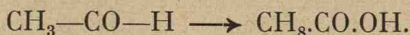
In aldehida acetică, una din valențe este satisfăcută de CH_3 , cealaltă de H, așa încât avem structura ei



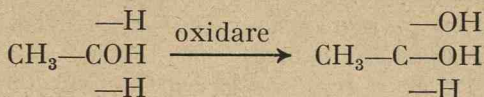
Când aldehida a fost trecută prin oxidare în acid, incorporarea Oxigenului s'a făcut prin interpunere între C și H, de oarece grupa Carbonil CO se păstrează în acid; avem pentru oxidare reacția



sau



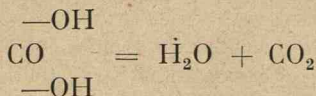
În aceste fenomene de oxidare joacă rol H legat la Carbon, care trece în OH. Aplicând atunci această constatare la oxidarea alcoolelor, găsim



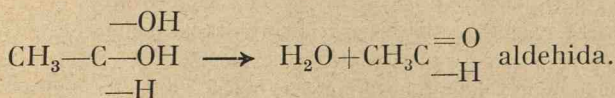
Ar trebui să rezulte un corp cu două grupe OH la acelaș atom de C. Un asemenea sistem este nestabil. Ar trebui să-l avem în acidul carbonic ipotetic CO_2H_2 căruia îi revine structura



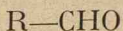
Din acest acid derivă carbonații. Acidul liber însă nu se cunoaște : de câte ori ar urma să se pună în libertate avem separare de H_2O din cei doi oxidrili



Tot așa din



Homologii aldehidei formice au deci structura



R=radical alcoolic CH_3 , C_2H_5 , etc. Atomii de H legați la Carbonul care mai are O fac molecula reducătoare.

Prepararea tehnică a aldehidei acetice din carbura de Calciu.

Lectură. — Se montează aparatul arătat în fig. 23. Din leica cu robinet curge încet o soluție de 20% NaCl peste carbură de Calciu. Acetilenul este trecut întâi printr'o soluție de azotat de Cupru, căreia i s'a adăogat ceva HNO_3 și care este conținută în primul flacon spălător; în al doilea flacon spălător este soluție de HgCl_2 . Gazul ajunge în ultimul flacon *Erlenmeyer*, în care s'a pus o soluție 50% de acid sulfuric, căreia i s'a adăogat HgO galbăn și pulbere de MnO_2 , în cantități mici, cât se ia pe vârful unui cuțit. În timpul operației, acest amestec este încălzit la 75^0 , așa că H_2O trece în Sulfat mercuric. Din probetă esă

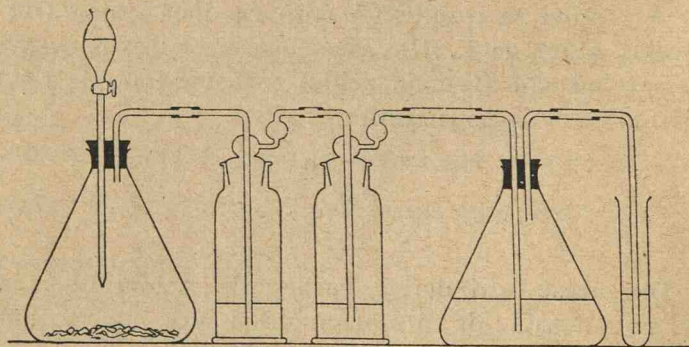


Fig. 23.

acetaldehidă, care se recunoaște după miros. În aceste condiții sărurile de mercur, se pare, că exercită o acțiune catalitică, care, în definitiv, are ca rezultat adăugarea de apă la acetilen



Această reacție presintă mare importanță pentru tehnică, căci ea permite prepararea a mari cantități de aldehidă $\text{CH}_3 - \text{CHO}$. Aceasta este apoi, după voință, transformată fie în acid acetic, fie în alcool etilic.

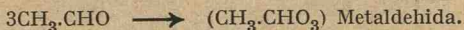
Se mai poate opera trecând acetilen prin o soluție de 3 vol. H_2SO_4 și 7 vol. apă, căreia i s'au adăogat câteva procente de Sulfat mercuric, SO_4Hg . Se încălzește soluția la fierbere și atunci se lasă să treacă acetilenul.

Sinteza aceasta este importantă dintr'un îndoit punct de vedere: a) ea permite să preparăm un compus organic (CH_3CHO), plecând de la substanțe minerale, C și H. Acestea sunt trecute în acetilen și acesta

la rândul lui în aldehydă, prin adițiune de apă. Deci compus organic din corpuri minerale ;

b) Permite să se prepare tehnic fie alcoolul etilic fie acidul acetic.

Mai amintim că o reacțiune importantă a aldehydelor este polimerizarea.

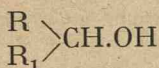


Această metaldehydă e utilizată în tehnică în locul spirtului, ca substanță combustibilă.

Cetone. Pe baza reacțiilor date se pot obține aldehyde și apoi acizi numai din alcoolile cu grupa $-\text{CH}_2\text{OH}$, ca $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Aceste alcoole se numesc *alcoole primare*. Ele prezintă două grade de oxidare, până să ajungem la acizi :

a) Oxidare în aldehyde și b) oxidarea aldehydelor pentru a obține acizii.

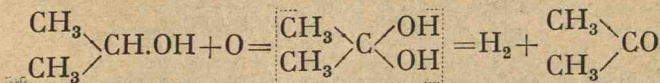
Există și alcoole de formula



cum ar fi $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{CH.OH}$ sau $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \rangle \text{CH.OH}$

Acestea prin oxidare dau corpuri în cari întâlnim grupa *carbonil* legată la doi radicali.

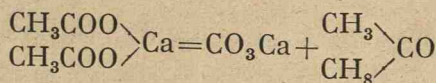
Așa



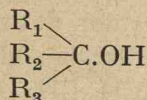
Corpul pus în paranteza punctată n'a putut fi izolat. Este un compus *ipotetic* intermediar. Compușii formați din 2 radicali alcoolici uniți prin Carbonil se numesc *cetone*. Cel mai simplu reprezentant este $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3$, dimetilcetona numită *acetona*. După nomenclatura sistematică i se zice *propanon*.

În cetone la carbonul care fixază O nu mai avem H; ele nu sunt reducătoare. Acetona nu reduce licoarea *Fehling*.

Acetona se găsește în pătura apoasă rezultată din distilarea uscată a lemnului. O putem prepara prin distilarea uscată a acetatului de Calciu.



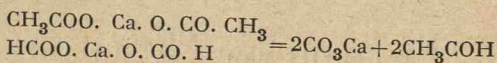
Nici alcoolele terțiare de structură



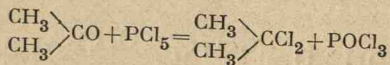
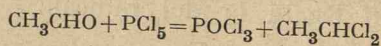
nu mai au H legat de carbonul care conține OH; de aceea nici ele nu sunt reducătoare, în tocmai ca și cetonele.

Oxidarea permite deci să vedem dacă un alcool este primar (grupa funcțională $-\text{CH}_2(\text{OH})$), secundar (grupa funcțională $>\text{CH}(\text{OH})$), ori terțiar (grupa funcțională $\equiv\text{C}(\text{OH})$).

Distilarea uscată a acetatului de Ca, cu formiatul de Calciu, conduce la aldehydă:



Aldehydele și cetonele cu PCl_5 dau reacții analoge datorite prezenței grupei carbonil $-\text{CO}-$ și în unile și în celelalte.



Un atom de O este înlocuit de 2 atomi de Cl, cari se fixează la același atom de C. Reacția aceasta se deosebește de cea a alcoolelor față de PCl_5 ; în acest din urmă caz un OH era înlocuit prin Cl.

VI. ACIZII ORGANICI; ACIZI GRAȘI.

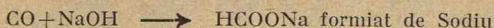
Acid. formic. — Am văzut că dacă punem o spirală de Cupru oxidată și încălzită la roș într-o probetă în care am pus un cmc. de formalină, spirala este redusă și se degajă din probetă vaporii dând acid.

Se poate repeta experiența în felul următor: punem câteva picături de formalină într'un balon, prin mișcări potrivite udăm pereții

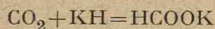
balonului. Introducem apoi o spirală de Pt înroșită în flacără și suflăm prin balon un curent de aer. Spirala continuă a rămânea incandescentă, iar din balon esă vapori de reacție acidă. Acidul format este acidul formic.

Sărurile lui se numesc formiați.

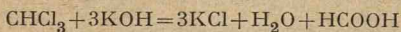
Formiatul de Sodiu HCOONa se prepară în industrie în cantități mari trecând *gas generator* (amestic de CO și N, produs la trecere de aer prin pătură groasă de jeratic) sub presiune de 3—4 Atm. peste NaOH încălzit la 120^0 . În aceste condiții gazul CO este absorbit de NaOH, tot așa cum este absorbit CO_2 la temperatura ordinară de către sol. NaOH. Reacția se poate arata în felul următor :



Mai obținem formiați prin reacția dintre CO_2 și hidrura de K



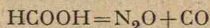
De asemenea rezultă formiați din Cloroform și KOH



Se formează întâi compusul nestabil $\text{CH}(\text{OH})_3$, care trece în acid formic, care cu KOH dă formiat.

Acidul formic poate fi pus în libertate din formiați prin încălzire cu H_2SO_4 diluat; vaporii răciți dau acid formic ligid, de reacție puternic acidă. Ligidul aprins arde în aer. Se găsește în glandele albinelor și furnicilor, precum și în perii urzicilor.

Încălzind acidul formic cu H_2SO_4 conc., acesta extrage apă și dă CO



Experiență. — *Intr'o prubetă se încălzește 1 cmc de acid formic cu 2 cmc. H_2SO_4 conc. Apropoiind o flacără de gura prubetei, obținem flacăra albastră a CO.*

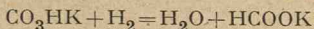
Lectură. — Discompunerea în CO și apă are loc și la trecerea vaporilor de HCOOH peste Al_2O_3 ori SiO_2 încălziți la 120^0 . Acțiunea oxizilor este *catalitică*.

Dacă trecem însă vaporii peste metale fin divizate, Ni, Cu, ori peste SnO, ZnO, ori metale nobile, Rhodium, Iridium, Ruthemie, și mai ales Osmium, reacția catalizată este alta și anume

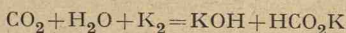


Se vede că la discompunerea aceluiaș corp, reacția catalizată atârnă de catalizatori : unii catalizază o reacție, alții alta : se zice că avem catalizatori cu acțiune *selectivă*. Ne închipuim ce rol pot juca atunci în organism catalizatorii prin acțiunea lor selectivă.

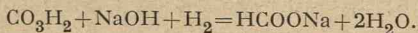
Reacția contrară de trecere de CO_2 în acid formic are loc la electro-liza soluțiilor de CO_3HK , cu catodă de Zinc. La catodă se formează acid formic prin acțiunea reducătoare a H asupra CO_3HK



Tot așa reducând CO_2 umed cu K;

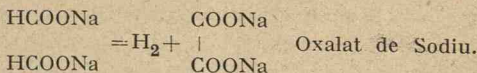


sau reducere de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ cu amalgamă de Sodiu. Aceasta cu apa dă NaOH și H; reacția

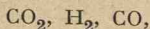


Încălzirea formațiilor este foarte interesantă prin produsele la care ea conduce.

a) Încălzind la temperatură mai mare de 360° formiat de Sodiu cu o cantitate de NaOH ($\frac{1}{20}$ din cantitatea formiatului) se constată că are loc o reacție cu formare de oxalat



b) Încălzind formații fără adaos de NaOH, se obține prin distilare uscată, o serie de produse gazoase



licide H_2O , aldehydă formică, metanol, acetonă etc.

Reacțiile de mai sus sunt interesante prin aceea, că din corpuri minerale CO și NaOH reușim să obținem multe corpuri organice.

De oarece acidul formic mai are H legat la atomul de Carbon, el poate reduce diferite substanțe, este *reducător*. Am văzut că trecând vaporii unui acid organic CH_3COOH și vapori de HCOOH peste MnO la $300-350^\circ$, acidul CH_3COOH este redus în aldehydă acetică.

Acidul formic are întrebuințări în colorarea lînei și în prepararea pieilor. De asemenea soluția lui în alcool etilic are întrebuințări medicinale.

Experiențe. Acid acetic. — a) *Se lasă să cadă spirala de Cupru înroșită și oxidată peste 2 cmc. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pus într'o probetă. Se atarnă în probetă hârtie de turnesol albastră. Ea este înroșită.*

b) *Intr'un balon se încălzește aldehydă acetică cu soluție de perman-ganat de K și acid sulfuric. Lichidul obținut prin distilare are reacție acidă; el conține acid acetic.*

c) Dacă se introduce în balon 100 cmc. soluție saturată la rece de MnO_4K și se adaugă 4 cmc. H_2SO_4 conc. putem oxida și alcoolul etilic prin la acid acetic. Se adaugă 5 cmc. alcool $C_2H_5.OH$ și se încălzește ușor soluția până la decolorare. Prin distilare obținem un lichid, care miroase a oțet, și înroșește hârtia de turnesol. Alcool etilic în picături peste negru de Pt este oxidat de O din aer și dă acid acetic, fig. 24.

Băuturile alcoolice, vinul, berea, etc., dacă stau mai multă vreme se oțetesc sub influența unor microorganisme *micoderma aceti*, *micrococcus aceti*, *Bacterium aceti*. a căror spori se găsesc în aer, de unde cad în lichide. Acestea mijlocesc oxidarea alcoolului cu Oxigenul din aer.

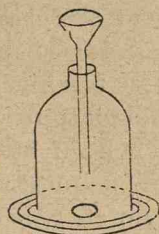


Fig. 24.

Când lichidele cad peste geluituri de lemn de fag, suprafața de contact cu aerul este mare și oxidarea se face repede. Se cere ca să se realizeze condițiile cele mai bune pentru dezvoltarea acestor microorganisme, temperatura circa 35° și hrană.



Fig. 25.

În metoda germană se lasă să cadă picături de lichid peste geluituri de lemn de fag puse în interiorul unui butoi (fig. 25) prevăzut cu 4 funduri : cel de sus cu deschidere la mijloc, ca să poată trece aerul de jos în sus ; al doilea bortelit, având și bucăți de sfoară, ca să poată trece lichidul de sus în jos. Urmează pătura de geluituri, apoi

un nou fund bortelit prin care lichidul cu acid acetic trece în jos unde se stringe în spațiul aflat de-asupra fundului al patrulea. Prin un tub lateral oțătul se scurge.

Din distilarea uscată a lemnului se obține pătura a-

poasă, care cuprinde acid acetic. Acesta este trecut în acetat de Calciu, din care prin distilare cu H_2SO_4 se separă acidul acetic.

Soluțiile concentrate de acid acetic răcite la 0° depun acid acetic solid, care se topește la 17° .

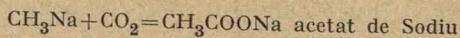
Soluțiile de acid acetic de concentrare cam 3% servesc în alimentație ca oțet. Oțetul din vin are gust special datorit esențelor conținute în vin și cari au mai rămas în oțet. *Esența de oțăt* (conc. 80% acid acetici) trebuie puternic diluată, când urmează a fi întrebuințată ca oțet. Esența trebuie utilizată cu precauțiuni: ea atacă mucoasele. Oțătul are încă întrebuințări la prepararea muștarului, la conservarea fructelor, a legumelor, peștelui, etc.

În tehnică ac. acetic are întrebuințări la prepararea unor corpuri mirositoare, la coloranți (Indigo), la preparare de medicamente (Aspirina), etc. Acetatul feric $(CH_3COO)_3Fe$ are întrebuințare în analiza chimică. Acetatul de Al servește în colorare ca *mordant*. Acetatul de Cupru are întrebuințări la fabricarea unor coloranți tot așa acetoarsenitul de Cupru, care constituie *Verdele de Schweinfurt*, întrebuințat în picătură.

Săruri ale acid. acetic: CH_3COONa , CH_3COOK ; $(CH_3COO)_2Ca$. Apoi *acetat de Pb* $(CH_3COO)_2Pb$. Este numit *zaharul lui Saturn*. Se prepară dizolvind Oxid PbO în acid acetic; cristalizează. Acetatul de Pb din comerț mai are, de multe ori, PbO formând acetat bazic. Soluțiile lui se tulbură la aer sau prin adăogire de apă de izvor, căci se formează CO_3Pb insolubil. Are întrebuințări medicinale sub numele de apă de Plumb.

În acizi avem grupa funcțională $COOH$ (*carboxil*). În afară de producerea lor prin săponificarea nitrilelor, avem ca dovadă a acestei structuri și sinteza lor.

Așa trecând CO_2 prin CH_3Na avem absorbire de gaz cu formare de acetat de Sodiu.



Tot așa $C_2H_5Na + CO_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COONa$ propionat de Sodiu.

Nomenclatură. Dăm numirile întrebuițate în literatură :

HCOOH	acid formic	metanoic
CH ₃ COOH	„ acetic	etanoic, metil carbonic
CH ₃ CH ₂ COOH	„ propionic	propanoic, etil carbonic
CH ₃ CH ₂ .CH ₂ COOH	„ butiric normal	butanoic, propilcarbonic
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COOH}$	„ isobutiric,	2 metil propanoic, isopropil carbonic

Se mai pot deriva numirile homologilor acidului acetic, plecând dela Structura acestuia :

CH ₃ COOH	ac. acetic
CH ₃ -CH ₂ .COOH	„ metilacetic
CH ₃ CH ₂ .CH ₂ .COOH	„ etilacetic
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COOH}$	„ dimetilacetic
CH ₃ CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .COOH	„ normal propilacetic sau valerianic
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2 \text{COOH}$	„ isopropilacetic, isovalerianic
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{COOH}$	„ metiletilacetic
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COOH}$	„ trimetilacetic.

De importanță deosebită sunt acizii

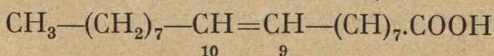
C₁₅H₃₁COOH acid palmitic punct topire 63°

C₁₇H₃₅COOH „ stearic „ „ 69°

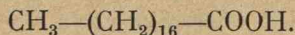
Sunt solizi, cristalini. Se prepară din grăsimile vegetale și animale. În primul avem lanț de 16 atomi de C, iar în al doilea de 18 atomi.

O dată cu dâșii se obține din grăsimi un acid numit *oleic* de formula C₁₈H₃₄O₂, care are deci doi atomi de H mai puțin decât acidul stearic.

Acidul oleic este un acid nesaturat, având o legătură dublă în mijlocul catenei între C 9 și 10.



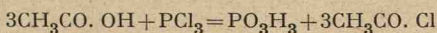
Acidul stearic este



Acidul oleic poate adăuga 2 atomi de H și atunci trece în acid stearic; poate adăuga 2 Br, 2I.

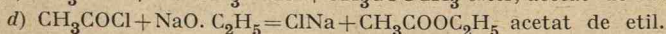
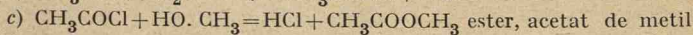
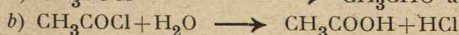
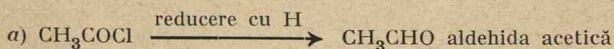
De oarece acizii au grupa funcțională CO.OH, ei iau parte la numeroase reacții chimice. Le arătăm luând ca exemplu acidul acetic.

Lectură. A. Radicali acizi, Cloruri acide. — Tratatând acidul acetic cu PCl_3 , grupul OH este înlocuit prin Cl (ca la alcoole).

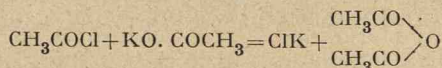


Grupele ce rămân după îndepărtarea OH dintr'un acid se numesc *radicali acizi*. Avem așa HCO— formil CH_3CO — acetil etc.

Corpul CH_3COCl se numește *clorura de acetil*. Există CH_3COBr , CH_3COI . Combinațiile dintre Cl și radicalii acizi se numesc *cloruri acide*. Sunt licide cu miros înțepător și cari iritează mucoasa nazală. În aceste corpuri legătura dintre Halogen și radicalul acid este foarte slabă așa încât halogenul poate fi ușor îndepărtat. De aceea avem cu aceste corpuri numeroase reacțiuni:

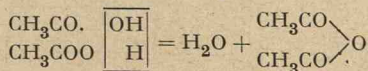


B. Anhidride acide. — Tratatând CH_3COCl cu CH_3COOK avem reacția

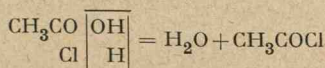


Corpul $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ se numește *anhidridă acetică*.

Anhidridele acide apar ca formate prin anhidrizarea acizilor

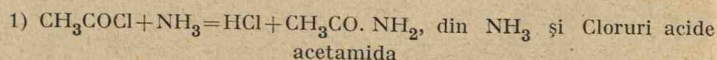


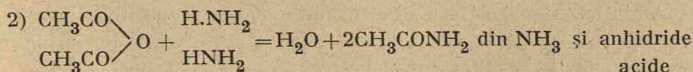
Clorurele, bromurile etc., acide apar ca anhidride *mixte* ale unui acid organic și a unui acid halogenat



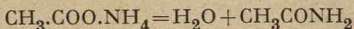
Anhidridele acide sunt licide cu miros înțepător.

C. Amide acide sau simplu *amide*. Structura generală $\text{R}-\text{CO. NH}_2$ se obțin în diferite reacții

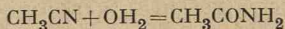




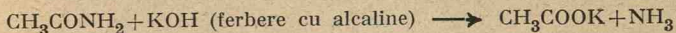
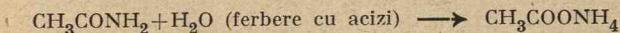
3) Încălzirea sărurilor de amoniu a acizilor organici



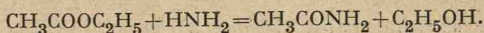
4) Saponificarea nitrilelor, la încălzire cu acizii diluați conduce, cum știm, la acizi. Intermediar se formează amide



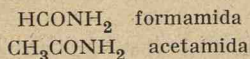
Prin încălzire, cu acizi diluați ori alcaline amidele trec în acizi sau săruri ale acizilor



5) Din amoniac și ester

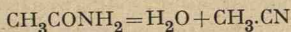


Amidele sunt substanțe solide, cristaline. Numele lor se obține adăugând cuvântul *amid* la numele acidului.

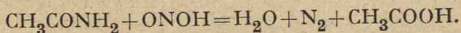


Ele au slab caracter bazic, pe când aminele aveau caracter *pulernic* bazic. Sarea $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{.HCl}$ dizolvită în apă se discompune.

Prin încălzire cu P_2O_5 amidele sub eliminare de apă trec în nitrile



Cu NO.OH , amidele, că și aminele, înlocuiesc NH_2 prin OH



Se elimină în același timp N_2 .

VII. DERIVAȚI DE SUBSTITUȚIE PRIN HALOGENE IN ALDEHIDE, ACIZI.

Combinățiile organice se complică prin faptul că există corpuri cari au funcțiune de alcool, aldehydă, acizi, etc. dar derivă din hidrocarburi nesaturate; am amintit acidul oleic.

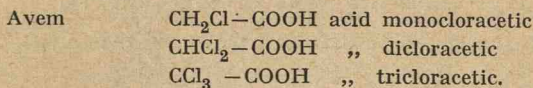
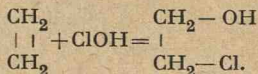
Mai sunt, complicații datorite faptului, că grupa funcțională se repetă, ori avem două grupe funcționale, etc.

Amintim numai câteva din corpurile unde grupa funcțională se repetă CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CHI_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ etc. Despre aceste din urmă am amintit într'un capitol anterior.

Putem face substituție prin halogen în alcoole, aldehyde, cetone.

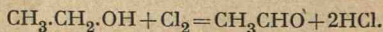


Obținut prin adițiune de acid hipocloros la etilen

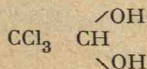


O mențiune specială merită *aldehyda triclor-acetică* CCl_3CHO , produsă prin acțiunea clorului asupra alcoolului etilic. Reacțiile cari au loc sunt complicate, când clorul este uscat și alcoolul fără apă.

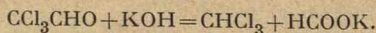
Alcoolul este întâi oxidat de clor, cu formare de aldehydă acetică



Apoi au loc reacții între această aldehydă și alcool; în acelaș timp Cl substituie H din grupul CH_3 , dând naștere la o serie de produse între cari și CCl_3CHO . Prin adăogire de SO_4H_2 conc. se obține cloralul CCl_3CHO ca un lichid incolor, oleios, de miros pătrunzător. Dacă îl trătăm cu apa se formează hidratul de cloral $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalizat; în acelaș timp se dezvoltă căldură. Se atribuie acestui hidrat structura



de oarece nu mai prezintă toate reacțiile aldehydelor. Acidul azotic transformă cloralul în acid tricloracetic CH_3COOH . Alcalinele în soluție apoasă îl atacă conform reacției

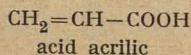
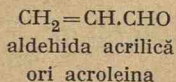
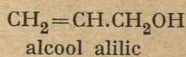


În acest mod se explică reacțiile cari au loc în prepararea clorofomului din alcool, apă, și clorură de var.

Cloralul este un narcotic, întrebuințat de multe ori în medicină.

Aceleași sunt și reacțiile de preparare a *iodoformului*.

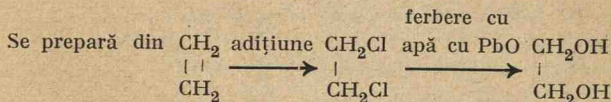
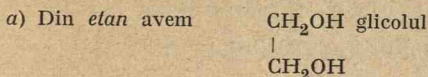
Există alcoole, aldehide și acizi nesaturați. Amintim



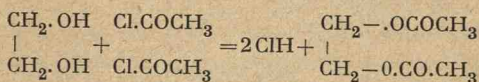
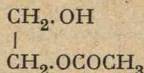
Acroleina se formează când stingem o lumânare, ori când cad picături de grăsime pe un corp ferbinte, pe plită. Ea joacă rol în multe împrejurări. Are miros rău, iritant.

VIII. COMPUȘI CU GRUPE FUNCȚIONALE REPETATE

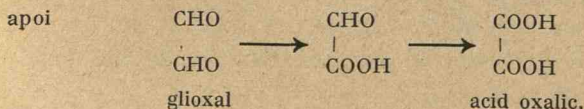
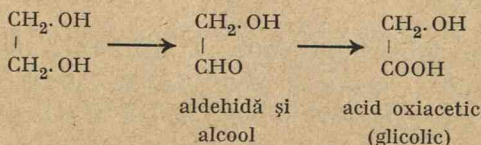
A. *Alcoole cu mai multe grupe OH* (alcoole polivalente, poliacide)



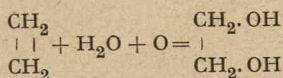
Cu CH_2COCl reușim să introducem în moleculă fie odată, ori de două ori grupa acetyl



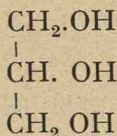
Este un eter compus, unde avem din cauza celor 2 oxidrili de două ori restul acetyl. În *glicol* avem un alcool primar repetat de două ori. Prin oxidare vom avea numeroase produse, din cari cităm



De asemenea din $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ prin oxidare cu permanganat

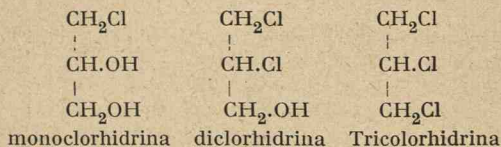


Glicerina. — Din propan avem *glicerina*, alcool *triacid*, trivalent.

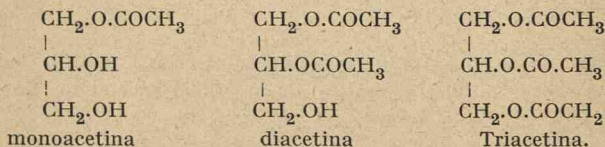


Licid sirupos de gust dulce ($\gamma\lambda\acute{\upsilon}\kappa\epsilon\rho\omicron\varsigma$ = dulce). Solubilă în apă. Are numeroase întrebuițări, la facerea alifiilor, a cernei pentru ștampile, a pastei de centigrafiat.

Se prepară în tehnică în mari cantități. De oarece are de 3 ori grupa OH, putem obține numeroși derivați :



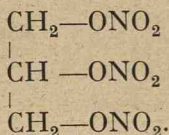
Cu Clorura de acetyl, avem



Cele mai importante sunt : 1) esterurile glicerinei cu acizii palmitic, stearic și oleic. Aceste esteruri constituie materiile grase, cu cari ne vom ocupa în cele ce urmează

2) În tehnică se prepară esterul glicerinei cu acidul azotic. El se numește *nitroglicerina*, numire improprie, de oarece e un ester și nu un derivat nitric al glicerinei.

Nitroglicerina. — Este un trinitat al glicerinei, cu structura



Se obține lăsând să curgă cu precauțiune glicerina într'un amestec bine răcit de HNO_3 fumant și SO_4H_2 conc. După câțva timp se toarnă lichidul într'o cantitate de apă rece, de 20 de ori mai mare în greutate, decât greutatea lichidului. Nitroglicerina se separă la fundul vasului. Se decantează lichidul apos de de-asupra și se spală bine lichidul oleos de pe fundul vasului, până ce apa nu mai arată reacție acidă.

Mai bune rezultate și în chip mai puțin primejdios se operează în felul următor: se prepară 1) un lichid glicerosulfuric, tratând 1 parte de glicerina cu 3 părți (în greutate) de acid sulfuric; 2) un lichid sulfonitric, din amestecarea în părți egale de H_2SO_4 conc. și HNO_3 fumant. Se amestecă apoi lichidele. Se produce cu încetul nitroglicerina, fără ca temperatura să se ridice. Se obțin astfel 200 gr. nitroglicerina din 100 gr. glicerina Nitroglicerina este lichid oleos, care se solidifică pe la 0° și se topește la $+11^\circ$; insolubil în apă; densitatea = 1,6 la 18° . Vaporii ei respirați produc dureri de cap. Perfect curată nu se descompune. Saponificată cu Sol. KOH dă glicerina și azotați. Este explozibil puternic și are întrebuințări în tehnica explozibilelor. Face explozie sau prin încălzire bruscă sau prin lovire. De aceea este foarte primejdioasă. A putut fi întrebuințată numai după ce inginerul suedez A. Nobel, a absorbit-o în porii unor pietre silicioase poroase, numite *Kieselguhr*, *Randanită*. Materia poroasă încărcată cu nitroglicerina (75%), constituie *dinamita*. Aceasta detonează numai prin ciocnire violentă sau prin explozia unei capse de fulminat de mercur. Este utilizată la lucrări sub apă, în exploatarea rocilor dure. Amestecând nitroglicerina cu collodion se obțin explozibile foarte prețuite numite *dinamite—gome*.

Alcoolele cu mai mulți OH poartă numirea după numărul grupelor de OH; avem astfel

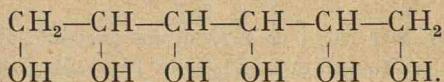
glicole sau alcoole diacide
glicerina alcool triacid
eritrita „ tetracid

Eritrita are structura $\text{CH}_2\text{—CH—CH—CH}_2$
| | | |
OH OH OH OH.

Alcoole pentaacide. Există mai mulți isomeri, *Arabit Xylit* de structura

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ | & & | & & | & & | & & | \\ \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$$

Alcoole hexaacide, hexaalcoole. — Cităm *Manita*,



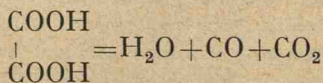
Există numeroase isomere optice.

B. Acizi polibazici. — Conțin mai multe grupe carboxilice

Acid oxalic. — $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ Rezultă din gazul cyan $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ prin saponificare; cianul apare ca nitrilul acidului oxalic. Se formează oxalați la topirea hidraților de carbon cu KOH. De asemenea avem acid oxalic din tratarea hidraților de carbon cu HNO_3 .

Încălzind formații cu NaOH, am văzut că se obțin oxalați. Aceasta este metoda actuală de preparare a oxalaților, din cari apoi prin acizi se pune în libertate acidul oxalic.

Încălzind acid oxalic cu H_2SO_4 conc. se obține amestec de CO și CO_2



Trecând amestecul gazos prin sol. NaOH, anhidrida carbonică este absorbită și rămâne CO.

În natură acidul oxalic se întâlnește în măcriș sub

forma sărei numită tetraoxalat de K, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{array} +$

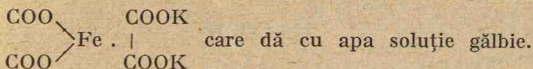
$2\text{H}_2\text{O}$, care este format dintr'o moleculă de oxalat monopotasic, o moleculă de acid oxalic și 2 mol. apă de cristalizare.

In alte plante există exalat de Calciu

$$\begin{array}{c} \text{CO.O} \\ | \\ \text{CO.O} \end{array} \text{Ca}$$

Tetraoxalatul dizolvă petele de Fe_2O_3 de pe lenjuri, dizolvă de asemenea *albastru de Prusia* dând o cerneală albastră. Oxalatul de amoniu este adăogat la pulberea de pușcă fără fum spre a micșora flacăra la aprindere.

Lectură. — Există un oxalat feros unit cu oxalatul de potasiu,



Este o sare complexă; anionul ei este $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, bivalent. Sarea are acțiune reducătoare puternică, separă Ag metalic din AgNO_3 , AgCl , AgBr . Reduce PtCl_4 în Pt. De aceea este întrebuințată ca *revelator* în fotografie. Sarea ferică-potasică de formula $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ este solubilă în apă, cu culoare verzie. Soluția ei expusă la razele solare este redusă în oxalat fero-potasic. Aceste schimbări chimice au întrebuințare practică. Să îmbibăm o hârtie cu soluție feri-potasică; peste dânsa să punem placă de sticlă pe care se găsește negativul unei fotografii, să le expunem apoi la soare. În locurile unde trece lumina prin sticlă, sarea ferică este redusă în sare feroasă; în dreptul părților întunecate ale plăcii, reducerea ne având loc, rămâne sarea ferică. Dacă punem acum hârtia în soluție de PtCl_4 metalul se depune, acolo unde este sarea feroasă, adică în locurile peste cari a căzut lumina. Se obține astfel *positivul*. Procedul de obținere a pozitivului numit *platinotypie* se bazează pe aceste reacții. Hârtia groasă prevăzută cu o pătură de *Arrow-root* este sensibilizată cu o soluție de oxalat ferric, căruia i s'a adaos platinoclorura de potasiu. Pusă, după uscare, sub placa negativă și expunând-o la lumină, sarea ferică este redusă pe unde străbate lumina. Acțiunea chimică este proporțională cu intensitatea luminoasă. Imaginea încă nu se vede, este *latentă*. Introducând însă hârtia în soluție de oxalat de K, oxalatul feros produs în locurile luminate se dizolvă, dând ferooxalat de K; acesta precipită în același timp Pt, în stare fin divizată. În locurile neatinse de lumină reacția n'a avut loc. Trecând acum hârtia prin sol. HCl dil, restul de săruri se dizolvă și pe hârtie avem acum imaginea pozitivă.

În cercetări *foto-metrice* se utilizează soluția *Eder* formată din sol. oxalat de NH_4 4% (2 volume), cu 1 vol. de soluție 5% sublimat co-roziv. În întuneric soluția este stabilă. La lumină ea se discompune și dă (prin reducere) calomel. Cantitatea de calomel formată este proporțională cu cantitatea de lumină. Avem astfel *foto-metrul chimic*.

Vom da acum numele și formula structurală a câtorva acizi cunoscuți.



Lectură. — Cităm și doi acizi *isomeri* nesaturați, *acizii maleic și fumaric*. Structura pentru ambii acizi este

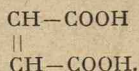
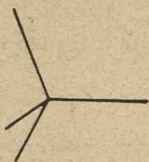


Fig. 26.

Numeroase cazuri de isomerie despre cari vom vorbi la acid lactic și acid tartric, n'au putut fi explicate prin formule structurale, așezate într'un plan, așa cum am utilizat aceste formule până acum. *Le Bel* și *Van't Hoff* pentru a le explica au recurs la ipoteza, că cele 4 valențe ale unui atom de carbon sunt îndreptate în *spațiu* în felul următor: ne închipuim că atomul de carbon se găsește în mijlocul

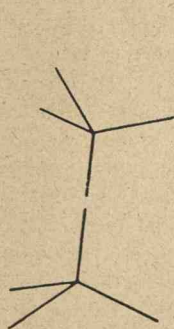


Fig. 27.

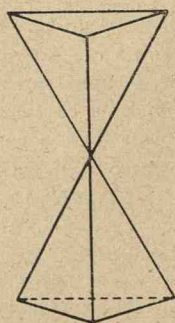


Fig. 27.

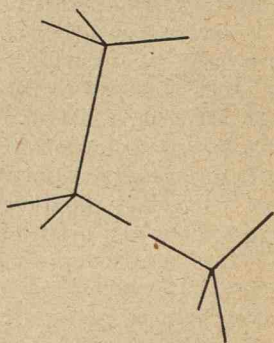


Fig. 28.

unui *tetraedru*, iar valențele sunt îndreptate către cele 4 colțuri (unghiuri solide) ale tetraedrului. Dacă așezăm vertical una din liniile cari reprezintă valențele, cealaltă 3 se așază cum arată figura 26. Se vede bine cu *model*.

Legătura între 2 atomi de Carbon, e arătată de fig. 27. Legătura între 3, 4 și 5 atomi sunt arătate de figurile 28 și 29.

Legătura dublă între doi atomi de Carbon este arătată de fig. 30 și 31. Se vede din figură, că în acest caz grupele *aa*, *bb* fixate la valențele celor doi atomi de C au posibilitatea să se așeze sau ca în fig. 31.

În cazul întâi cele 2 grupe a,a sunt de-o parte, iar b,b de cealaltă parte a planului de simetrie ce trece prin legătura dublă; în cazul

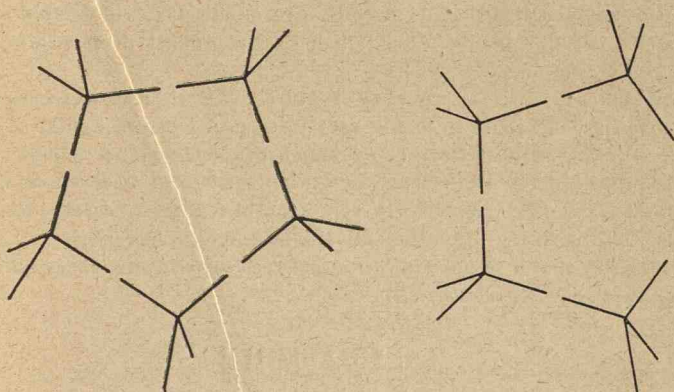


Fig. 29.

al doilea din contra avem de-o parte grupele a,b , de cealaltă b,a . În plan se arată configurațiile în felul următor

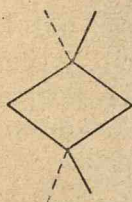
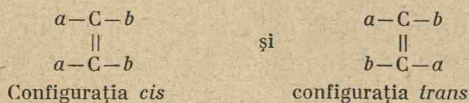


Fig. 30.

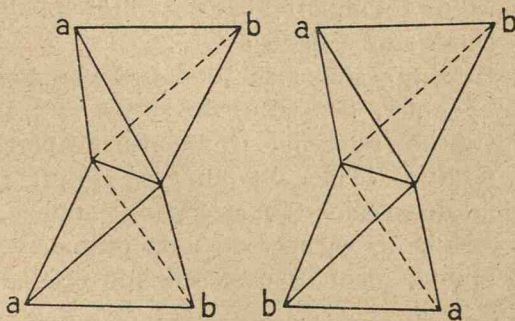
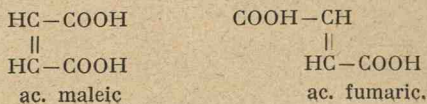


Fig. 31.

La acizii *maleic* și *fumaric* avem configurațiile



În adevăr în acidul maleic avem grupele COOH apropiate. Din ele se poate elimina, prin anhidrizare, apă mai ușor.

De fapt acidul maleic dă naștere la o anhidridă. Acidul fumaric se găsește în unile plante. Acidul maleic este product de laborator; el n'a fost găsit în natură.

Isomeria aceasta la corpuri cu legătură dublă și cu așezări deosebite a grupelor, în raport cu planul care trece prin legătura dublă, se numește *isomerie geometrică* (*Wislicenus*). Din cele expuse se mai vede că lanțurile de 3, 4 etc. atomi de Carbon, în spațiu nu formează linii drepte, pe când în plan le reprezentăm ca niște catene drepte $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$. Isomeria datorită modului de îndreptare a valențelor C în spațiu se numesc *Stereoisomerie*. Isomeria geometrică este un caz special al *stereoisomeriei*.

IX. GRĂSIMILE.

Se găsesc în plante mai ales în fructe și semințe. În animale se găsesc în toate organele, dar mai ales sub țesutul celular, care formează pielea. Servesc ca să apere corpul de pierdere prea mare de căldură căci au o mică conductibilitate pentru căldură, dar mai ales ca substanțe cari prin ardere pun în libertate energie și contribuie la căldura animală: grăsimile din ouă și lapte joacă un rol important la dezvoltarea indivizilor tineri.

După starea fizică avem :

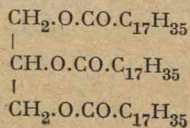
Grăsimi solide : săul de (erbivore, oi, vaci); untul de palmier, de cacao, de cocos.

Grăsimi semisolide : grăsimea de porc, găscă; untul.

Grăsimi licide. Se numesc *oloiuri* (uleiuri). Avem oloiu de măsline (unt de lemn), bumbac, rapiță, floarea soarelui, in, cânepă, etc., de origină vegetală. Untura de pește, uleiul de oase, etc. de origină animală.

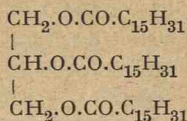
Grăsimile sunt în genere esteruri ale glicerinei cu acizii palmitic $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, stearic $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ și oleic $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, pe cari i-am citat la acizi.

Esterul format din glicerină cu acidul stearic are formula

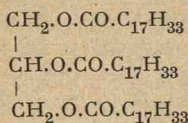


El se numește *tristearină*.

Esterul cu acidul palmitic se numește *tripalmitină*, are formula



Simplu se numește *palmitina*. Stearina și palmitina sunt corpuri solide. Esterul format cu acidul oleic, este numit *trioleină* sau *oleină*; este *licid*; are formula



În grăsimi avem în genere amestecuri a acestor trei esteruri. În untdelem avem numai două: 28% palmitină și 72% oleină. Prin răcire palmitina se separă. Consistența lor atârnă de cantitatea de oleină. Când în amestec este multă oleină, avem *grăsimi licide* sau *oleiuri*. Când oleina este în cantitate mică, avem *grăsimi solide*. De compoziție intermediară avem grăsimile semisolide.

Grăsimile sunt corpuri de reacție neutră mai ușoare decât apa, insolubile în apă. Lasă pată persistentă pe hârtie.

Experiență. — Se încălzește o bucățică mică de grăsime de vacă (cât un bob de mazere) într'o probetă. Se dezvoltă vapori cari pot arde și cari miroase urât (din cauza unei mici cantități de acroleină, o aldehydă nesaturată formată în încălzire, se întâmplă acest lucru și în bucătării) grăsimile sunt dizolvite de Benzină, eter, benzol, sulfură de carbon și alcool ferbinte. Uneori la căldură devin râncede; schimbarea se datorește uneori absorbției de O de cătră oleină cu formare de substanțe mirositoare, volatile prin ruperea lanțului atomilor de carbon; alle ori intervin ciuperci microscopice cari disfac resturile acide; sporii acestor ciuperci minuscule se găsesc pretutindeni, Produsele rezultate sunt acizi; de aceia îi îndepărtăm spălând grăsimile cu soluție de CO_3Na_2 . La încălzire acești acizi volatili trec în vapori. Grăsimile râncede devin bune de consumat în urma încălzirii sau tratării cu sol. CO_3Na_2 . Se poate arăta experimental, că prin, tratament mirosul lor rău dispăre.

Untul și Margarina (unt artificial) pe lângă esteruri de-a glicerinei mai au și alte substanțe, ca apă, materii albuminoide, lactosă, săruri.

Grăsimile solide se obțin de obicei prin topirea părților grase din animale. Grăsimile licide se pot obține din plante prin presiune, cu presa hidraulică. Restul rămas, turta, servește ca hrană pentru vite. Uneori se pot obține prin extragerea cu un dizolvant potrivit.

Experiență. — Două probe sunt montate cum arată figura 32. În probeta interioară se pune apă răce; ea servește ca refrigerent. În probeta exterioară se pun 2 gr. de sămânță de in ori cânepă, cari au fost sfărmate prealabil într'o piuliță. Se adaugă peste sămânța 5 cme. benzină. Se încălzește pe baie mariană. Dacă punem benzina pe hârtie, rămâne pata persistentă a grăsimilor.

Experiență. — Într'un balon se pun 100 gr. oțiu de cocos ori de palmier apoi 30 gr. CaO, 30 cme. apă și 200 cme. alcool (poate fi și denatural). Se încălzește timp de două ore sub refrigerent vertical. Se mai adaugă după aceea 200 cme. apă distilată și se conduce prin liciid curent de CO₂ spălat bine prin apa dintr'un flacon spălător. Oxidul de calciu liber este astfel transformat în CO₃Ca. Se filtrează și se tratează separat materia rămasă pe filtru și liciidul trecut la filtrare.

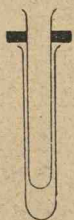


Fig. 32.

Filtratul este evaporat pe o capsulă de porțelan pe baie mariană. Rămîne glicerina sub formă de liciid sirupos, dulce.

Partea solidă de pe filtru este pusă într'un pahar, tratată cu HCl conc. și încălzită. Se formează o pătură oțioasă, care prin răcire se solidifică, plutind la suprafața liciidului. În partea solidă avem acizii palmitic și stearic.

În această experiență grăsimile au fost saponificate de către hidroxidul de calciu. S'a pus în libertate glicerina, iar acizii au format săruri de calciu, palmitat și stearat. CO₂ n'a atacat aceste săruri. Dar prin HCl acizii au fost puși în libertate.

Experiențe. — 1. Se dizolvă 2 gr. de untdelemn ori de oțiu rănced, într'un amestec de 5 cme. Eter și 5 cme. alcool; se adaugă câteva picături de fenol ftaleină în alcool. Prin titrare cu sol. $\frac{1}{n}$ NaOH se determină gradul de aciditate al oțiuului.

2. Pe o sticlă se depune o pătură de oțiu de in, pe alta untdelemn. Se lasă să steie sticlele câteva zile într'un loc cald: pătura de oțiu în se solidifică, (se usucă); cea de untdelemn nu. Oțiuul de in, se zice, că este sicativ; untdelemnul nu-i sicativ.

3. Într'o probetă se dizolvă 0,3—0,4 gr. de grăsime de oae ori vacă în acid acetic glacial, (care poate fi solidificat -sau înghețat, prin ră-

cire). Se adaugă picătură cu picătură soluție diluată de Brom în acid acetic glacial. Primele picături sunt decolorate. Când colorarea rămâne, încetăm cu adăogarea soluției de Brom. Se repetă experiența cu aceeași cantitate de untdelemn ori oloiu de in. Acum trebuie să adăogăm mult mai mult Brom, până la colorare persistentă. Bromul este adăogănat mai mult de oleiuri, de oarece în el se găsesc esteruri ai unor acizi nesaturați. În compoziția oleiului de in intră acidul oleic $C_{18}H_{34}O_2$ 17% sub formă de oleină; apoi acidul linoleic $C_{18}H_{32}O_2$, acidul linolenic $C_{18}H_{30}O_2$ și acidul isolinolenic $C_{18}H_{30}O_2$. Acizii aceștia prin oxidare încorporează oxigen; esterurile lor cu glicerina, la oxidare, trec într'un corp solid numit Linoxynă ori oxilinoleină. Acizii nesaturați au în moleculele lor legături duble, de aceea adăogăneză H, Cl, Br, O.

Leetură. — Solidificarea uleiurilor. Uleiurile adăogând H trec în grăsimi solide, oleina trece în stearină. Adăogarea de H se face în prezența Ni fin divizat la temperaturi între 200—250°. Din grăsimi licide se obțin grăsimi solide, ultimele având întrebuițări mai întinse atât în alimentare, cât și fa fabricarea saponurilor și lumânărilor.

Experiență. — Solidificarea uleiurilor cere mai multe operații.

1. Într'un balon se pun 100 gr. untdelemn (mai bine ulei de nuci ori de bumbac) și 6 gr. cărbune amical încălzit prealabil la roș. Oloiul și cărbunele se încălzesc 10 minute la 100° și apoi se filtrează repede la trompă. Oleiul a fost astfel purificat.

2. Prepararea catalizatorului. Se încălzesc la roș 5 gr. Kieselguhr în pulbere, pe o lamă de platină, se adăogă apoi peste dănsul soluție de 10 gr. azotat de Ni în 15 gr. apă. Suspensia de pulbere în soluție este încălzită sub nișă cu încetul, până ce nu mai degajă vapori roși. Din corpul astfel pregătit de încălzesc 0.5 gr. într'o prubetă așezată orizontal prin care trece curent de Hidrogen, curat, fără arsenic.

3. Fără ca să întrerupem curentul de H, se introduce în prubeta 5 cmc. din oloiul purificat prin cărbune. Prubeta ținută vertical este încălzită pe bae de năsip la 210—230° (termometru în baea de năsip), timp de 30—40 minute în curentul de H.

Distilarea uscată a grăsimilor. Incălzindu-le cu $ZnCl_2$ (cantitate 10% din greutatea grăsimii) la 400—500° și condensând produsele rezultate, se obțin oleiuri ușoare, ca cele dela distilarea petrolului.

Oloiuri. — Se împart în sicative și nesicative.

Ungem o placă de sticlă cu câteva picături de untdelemn, cu ajutorul unei bucăți de vată. Se depune astfel pe sticlă o pătură de untdelemn. Pe altă sticlă depunem pătură de oloiu de mac; pe o a treia oloiu de in. Le lășăm să stee câteva zile la aer într'un loc călduț.

Pătura de oloiu de in, ori de mac se solidifică; cea de untdelemn rămâne ligidă. Oloiurile de *in* și *mac* s'au uscat, sunt *sicative*; untdelemnul este *nesicativ*.

Oloiuri sicative: de in, cânepă, ricin, mac, nucă. Se întăresc în aer prin absorbire de O și discompunere parțială. Se produce *oxilinoleina* solidă. Oloiu de in fert multă vreme servește la facere de cerneală pentru tipografie (5 părți oloiu fert și 1 parte cărbunele de fum), cerneala pentru litografie.

Oloiuri nesicative: untdelemn, oloiul de bumbac, sesam, rapiță, migdale, cocs, palmier, soarea soarelui.

Prin ferberea oloiurilor sicative cu oxizi de plumb, de zinc, MnO_2 absorbirea de oxigen este accelerată. Oloiul fert cu oxizi, *vernisi din oloiu* servește împreună cu colorii minerale la prepararea de colorii pentru pictură, la prepararea de lacuri.

În comerț acest ulei este numit *fert, sicativ*. Cu unele colorii minerale Minium, oxid de fer (minium de fer) ZnO se obțin boelile pentru dat dușamelile, lemnul, tabla de pe case, etc.

Din vernis de oleiu de in și pulbere de plută (din care se fac dopurile) se fabrică *linoleum*.

Din acelaș vernis de oleiu și cridă se obține chitul sticlarilor.

Emulsiuni. — Între proprietățile fundamentale ale materiilor grase trebuie amintită, proprietatea ce o au de a se diviza în particule foarte mici, sferice, împrăștiute în apă, a cărei transparență o alterează. Suspensiile acestea de particule sferice, mici se numesc *emulsii*, iar *emulsionare* însemnă proprietatea de a da naștere la emulsii. Emulsiunile se produc în anumite condițiuni.

Experiența. — Punem o picătură de oleiu ori ceva grăsimă în apă: constatăm că nu se amestică. Să adăogăm însă câteva picături de sol. KOH ori NaOH și să scuturăm puternic amestecul: se obține un ligid lăptos, format din suspensii de particule sferice de grăsimă; aceasta este emulsia.

Cum vedem ea se face în prezența unor cantități mici de soluție alcalină. Sunt și alte substanțe cari favorizează emulsiunea, așa acidul nafralinstearosulfonic. Adăogând acest acid la amestec de grăsimă și apă și făcând să treacă vapori de apă, amestecul ligid agitat dă emulsie.

Saponificarea grăsimelor.— Există metode foarte variate pentru saponificare. În industrie saponificarea se face prin încălzire cu var, alte ori cu acid sulfuric, alte ori cu vapori de apă, prin încălzire în autoclave la 170₀ și 6—8 atm. presiune în prezența oxidului de Zn ori a varului, cari servesc drept catalizatori. În aceste condiții se pun în libertate alcoolul (glicerina) și acizii, ca la orice saponificare de esteruri. În încălzirea cu var, se formează sărurile de Calciu ale acizilor.

Saponificarea cu acid sulfuric se face după multe metode.

Uneori se adaugă acid sulfuric la emulsie de grăsimi în apa (cu acid naftalin Stearo Sulfonic) și se încălzește amestecul prin vapori de apă. Alte ori grăsimea este tratată cu semințe de ricin, din cari s'a scos uleiul se adaugă și H₂SO₄ dil. ; din emulsia obținută se separă la o temp. de 30—40⁰ după 2—3 zile acizii grași. În soluție rămâne glicerina, 40—50%. Pentru a înțelege procesul chimic, amintim că în organismele animale există un *enzim* numit *lipasă*, secretat de pancreas, sub a căruia influență materiile grase sunt saponificate în timpul digestiunii, în glicerină și acizi grași; produsele sunt absorbite și purtate în tot corpul, iar din ele organismul face la loc grăsimile.

În semințele de ricin este un *enzim*, analog cu *lipasa*, care favorizează saponificarea.

Ca rezultat avem totdeauna amestecul celor trei acizi, din care, după separarea acidului oleic prin presă, obținem numai acizii solizi, palmitic și stearic. Din ei se fabrică lumânările numite de *stearină*.

Sărurile de Na și K ale acizilor palmitic, stearic și oleic constituie *soponurile*. Sărurile de Pb ale acestor acizi servesc la fabricarea de *emplastre*, întrebuințate în farmacie (numirea populară *bleastur*). Exemplu diachilon.

Saponificarea untului cu soluție KOH conduce la săruri de-a acidului butiric și ale celorlalți acizi, cari se găsesc în cantitate mai mică. Adăugând H₂SO₄ dil. și încălzind la fierbere, acidul butiric se volatilizează și este dus de vapori de apă. Acești acizi sunt *volatili*. În unt artificial (*margarina*) nu avem acizi volatili.

Săpunuri. (Soponuri) **Experiențe.**— 1. *Topim într'o capsulă de porțelan 100 gr. grăsime. Se prepară în acelaș timp o soluție de 20 gr. NaOH în 200 gr. apă. Soluția alcalină se adaugă puțin câte puțin la grăsimea topită, agitând neconținut cu o baghetă de sticlă. Se ține în fierbere lăcidul timp de un sfert de oară. Se adaugă apoi 50 gr. sare NaCl și se lasă să se răcească. Se obține deasupra o pătură solidă, care constituie săpunul; în soluție rămâne sarea și glicerina.*

}] Sărurile de Na ale acizilor grași palmitic, stearic, oleic constituie *săpunul solid, săpunul tare*.

Se repetă experiența cu KOH, fără a se adăoga sare. Acum toată masa formează un corp *moale*, omogen, care constituie soponul cu baza de K. El cuprinde și glicerina. Soponurile cu baza de K sunt *moi*.

] Dacă am adăoga sare la soluția sărurilor de K, am obține soponul *tare*, cu baza de Na.

2. *Intr'o capsulă mică emailată se pun 10 gr. grăsimi de Cocos; se topește la temperatură joasă, se adăoga 6 cmc. apă distilată și apoi cu incul 10 cmc. soluție care conține 2 gr. NaOH în ea. Se încălzește la ferbere slabă, agitând neconținut cu o baghetă de lemn, înlocuindu-se din când în când apa evaporată. După vr'o 15 minute se obține o masă cleioasă, aproape incoloră, care se trage în fire. Este săpun de glicerină. Din această masă obținem soluție limpede, prin dizolvire în apă. Dacă la soluție adăogăm ceva HCl, obținem o masă solidă de acizi grași. Dizolvând acizii în NaOH ori KOH, prin o ușoară încălzire, avem din nou săpun. Putem obține deci săpun și din acizii grași.*

Explicarea întrebunțării săpunurilor. — Când ne spălăm pe mână cu săpun, grăsimile și alte corpuri străine sunt îndepărtate. Am văzut că sărurile acizilor slabi puse în apă dau reacție *alcalină*. Așa se întâmplă cu carbonații de Na ori K, cu borat de sodiu și sărurile de K ori Na ale acizilor palmitic, stearic, oleic etc. Există o acțiune a apei asupra acestor săruri, în urma căreia rezultă hidroxid alcalin liber și acid gras liber. Această acțiune se numește *hidrolisă*. Lcidul cu alcaline *udă* suprafețele, cari trebuiesc curățite. Acidul liber format se unește cu sarea pentru a da o combinație insolubilă, care cu apa formează *spuma*. Hidroliza este cu atât mai puternică, cu cât este mai multă apă. Aceste condiții sânt îndeplinite, când ne spălăm pe mână (întrebunțăm multă apă) sau spălăm rufele; cantitatea de hidroxid alcalin produs este suficientă ca să emulsioneze grăsimile, cari s'ar găsi pe mână ori în rufe; emulsia este dusă odată cu spuma. Întrebunțarea săpunului are avantajul, că în apa cu sopon și spumă cantitatea hidroxidului alcalin se menține relativ constantă, deși turnăm apă neconținut. În același timp își arată acțiunea și combinația insolubilă formată de *acidul liber cu sarea*, despre care am amintit mai sus. Ea *absoarbe* (corect *adsoarbe*) impuritățile solide (pete de cărbune, de oxid de fer.) cari s'ar găsi pe piele sau pe rufe, și le duce o dată cu spuma.

Rolul Sărurilor de calciu. — Experiența următoare va clarifica această chestiune.

Dizolvăm săpun în cantitate mică de apă. Din această soluție punem câteva picături :

1. În apă distilată pusă într'un flacon de sticlă ;
2. Într'un flacon cu apă de var ;
3. Într'un flacon în care avem pus până la jumătate acid sulfuric diluat.

Se astupă aceste flaconașe și se agită cu putere. Constatăm că nu avem spumă nici în flaconul cu apă de var, nici în cel cu acid sulfuric. Avem spumă numai în flaconul cu apă distilată. Scoatem încheerea că numai sărurile de K ori Na ale acizilor grași dau spumă. Dacă în apă este oxid de calciu se formează sarea de calciu a acizilor grași, care este *insolubilă*. Dacă distrugem prin acid sulfuric sarea de K ori Na a acidului gras, iarăși nu se formează spumă. În adevăr soluția de săpun, pusă în soluție de acid sulfuric, a dat sulfat alcalin și a pus în libertate acidul.

Apa de ploae n'are săruri de calciu și nici de alte metale. Când ne spălăm cu săpun și apă de ploae, acțiunea săpunului se realizează imediat. Dacă ne spălăm cu ape, cari au săruri de calciu, o parte din săpun este consumată prin precipitarea sărurilor de calciu ; cu cât cantitatea sărurilor de calciu este mai mare, cu atât se consumă, fără folos, mai mult săpun. Apele dure (cari au carbonat de calciu mult) nu dau spumă cu săpunul. Există chiar metodă, care permite să se determine, cu ajutorul soluției de săpun, gradul de *duritate* al apei, adică să se afle cantitatea de calciu din ape.

Lectură. — Pentru fabricarea săpunurilor se întrebuințează grăsimile cele mai eftine. Pentru săpunurile bune se întrebuințează grăsimile solide ; pentru săpunuri de calitate inferioară se mai adaogă diferite rășini la grăsimi. Materiile sunt ferte în căldări de fer cu soluție de NaOH, până când se obține o masă *cleioasă*, care se trage în fire. Prin evaporare se obțin săpunuri cari pe lângă sarea acidului gras mai au NaOH în exces, și glicerina. Săpunurile de bună calitate sărace în apă se obțin adăogând ClNa la masa lică cleioasă. Solubilitatea sării de sodiu este mai mică în lăcidul cu sare și se separă astfel prin sare o pătură solidă constituind săpunul ; în lăcid rămâne glicerina. Săpunul separat este tăiat în bucăți mici, uscat, amestecat cu materii car-i dau parfum și culoare. Prin diferite mașini i se dă forma definitivă.

Pentru a putea extrage glicerina, în marile fabrici se procedează la saponificarea, care dă glicerină și acizi, așa cum am arătat mai înainte, prin acid sulfuric, enzime etc., fie sub presiune ridicată, fie la presiunea ordinară, în prezența unor catalizatori potriviți. După răcire se separă acizii, din soluția apoasă se obține glicerina, prin evaporarea apei.

Acizii sunt transformați apoi în săpunuri, fie cu NaOH, fie cu soluție de sodă CO_3Na_2 .

Uneori se utilizează săpunuri în pulbere, formate din pulbere de

săpun și sodă (CO_3Na_2). Alte ori se mai adaogă și substanțe cari dau ușor Oxigen, cum sunt perboratii; avem astfel productul numit *Persil*. Aceste săpunuri au și acțiune decolorătoare.

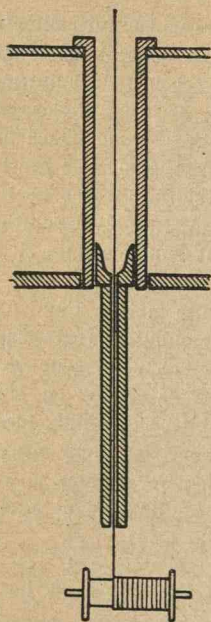


Fig. 33

Săpunul moale, numit și *săpunul verde* este sarea de K a acizilor și se prepară cu grăsimi de valoare mai mică.

În antichitate se cunoșteau săpunurile. După *Pliniu* ele ar fi fost inventate de Gali și erau utilizat ca *alifii*. Întrebuințarea lor însă nu era răspândită, nici în antichitate și nici în Evul mediu. Întrebuințarea lor în pături mai largi s'a putut face după ce s'a descoperit și s'a întrebuințat tehnic procedeul *Le Blanc* de preparare a carbonatului de Sodiu. Ca grăsimi se întrebuințau acelea aduse dela tropice.

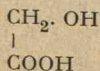
Lumânări. — Acizii obținuți din grăsimi, sunt întâi purificați și prin presa hidraulică se separă acidul oleic. Amestecul de acid palmitric și stearic se numește *stearină*; pentru a evita structura cristalină a lui, care face ca el devine sfărâmișor, se adaogă *parafină*. Materia topită se toarnă în tipare, fig. 33. Se obțin lumânările.

Multă vreme s'au ars grăsimile în *opaițe*. Și astăzi se utilizează *fitilul* și se arde untdelemn în candelă. Multă vreme se fabricau lumânări din său. O mare perfecționare s'a adus prin introducerea acizilor grași în loc de materia grasă. În acelaș timp se îmbibă și fitilul

cu numeroase substanțe menite a evita cenușa. Din materia grasă extrasă din capul balenei, cașalotului și altor cetacee (numită *spermacoeli*) se fac lumânările arătate prin numirile stropșite *spermanțeta*, *spermințeta*.

X. CORPURI CU GRUPE FUNCȚIONALE DEOSEBITE

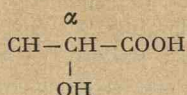
Oxiacizi. — Putem avea corpuri cari au în acelaș timp funcțiunea alcoolică și acidă. Cel mai simplu reprezentant este *acidul glicolic*



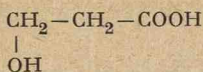
Se mai numește și *oxiacetic*.

Importanți sunt oxiacizii cari derivă din ac. propionic $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ prin introducerea de OH. Obținem doi acizi obținuți prin fixarea OH la atomii de Carbon arătați cu literele grecești α și β

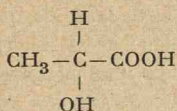
acidul α oxipropionic sau 2 oxipropionic



și β oxipropionic



În acidul α oxipropionic cele patru valențe ale atomului de C dela mijloc sunt satisfăcute prin patru grupe diferite



Uu asemenea atom de Carbon se numește *asimetric*. Acidul α oxipropionic se numește *acid lactic*. El ia naștere în unele fermentări numite *fermentări lactice*. Când laptele se înăcrește *lactosa* din el dă naștere la acid lactic sub influența *bacteriilor lactice*. În farmacie acestea se găsesc sub numele de *ferment lactic* ori *lactobacilină*.

Acid lactic se mai găsește în *moare* (zeamă de varză, zeamă de castraveți murați) rezultat tot în urma unei fermentații lactice a celulozei; de asemenea în *borș*.

Se cunosc trei acizi lactici, cari diferă prin proprietățile lor optice. Pentru a le înțelege este nevoie să amintim, ceia ce au fixat fizicienii relativ la modul cum se face propagarea luminei.

Lectură. Lumina naturală și lumina polarizată. — Pe o rază de lumină există mișcări pendulare numite vibrații; mișcarea se face dela *a* la *b* și înapoi, figura 34. Vibrarea *ab* am desemnat-o noi în planul hârtiei. În lumina naturală dela soare, ori dela o lampă, ori bec în care volatilizăm Clorura de Sodiu, avem însă, vibrații nu numai într'un plan, ci în toate planurile ce le putem duce prin raza AB. Lumina aceasta se numește *naturală*. Oamenii au putut realiza și vibrații cari se fac numai într'un plan; în figură

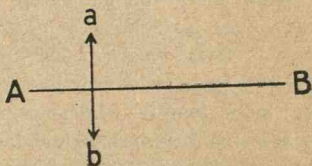


Fig. 34

am luat acest plan în planul hârtiei, A_1B_1 este raza de lumină; se pot executa vibrații și în plan perpendicular, c, d, e ori de câte avem lumină și vibrațiile se fac numai într'un plan, care trece prin raza luminoasă, se zice că această lumină este *polarizată*. Lumina naturală se poate polariza reflectând-o în anumite condițiuni pe o oglindă. Se mai poate polariza prin refracțiune, prin trecere printr'un cristal de spat de Islanda, prin turmalină. etc.

S'a constatat, că dacă, facem să treacă lumină *polarisată* printr'o lamă de *quarț* tăcată în anumite condițiuni, lumina care iese are vibrațiile în alt plan, deosebit de cel al vibrațiilor razei *incidente*. Cele două planuri de vibrație (al razei incidente și al razei care iese) fac între dănsese un unghi. Există lame de *quarț* cari deviază planul luminei polarisate spre stânga; acest *quarț* se numește *levogir*; alte lame de *quarț* pot devia planul luminei polarisate spre dreapta: *quarțul*

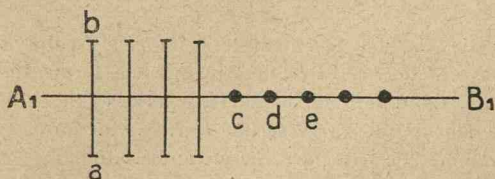


Fig. 35

se zice *dextrigir*. Unghiul de deviație (spre dreapta sau stânga) este proporțional cu grosimea lamei. Fenomenul acesta este cunoscut sub numele de *polarizație rotatoare*.

Există și lichide cari învârtesc planul luminei polarizate fie spre stânga (corpuri *levogire*) fie spre dreapta (*dextragire*). Sunt altele cari nu schimbă planul luminei polarisate; acestea se numesc *inactive*, spre deosebire de substanțele *levogire* ori *dextrigire*, cari se zic *optic active*.

Când lumina polarizată străbate o pătură de ligid se constată că unghiul de rotație (spre dreapta ori stânga) este proporțional cu *grosimea păturei de ligid*.

Acidul lactic din fermentare este optic inactiv. În mușchii animalelor există un acid lactic *dextrigir*; Din cel inactiv s'a putut separa un acid lactic *levogir*. Când amestecăm acid *dextrigir* cu *levogir* în cantități egale, avem acid lactic inactiv, prin compensare. Un asemenea acid lactic inactiv, prin amestecul celor 2 modificări active constituie modificarea *racemică*. Acidul lactic *racemic* se obține și prin sinteze.

Cele trei modificări de acid lactic au aceeași formulă structurală. Ele constituie 3 *isomeri optici*.

Explicarea isomeriei optice a preocupat pe mulți învățați, *Pasteur* se exprimă în 1860 în felul următor: „este sigur că atomii în acidul *levogir* sunt așezați într'o ordine inversă ca în acidul *dextrigir*”. Care

este ordinea n'o poate precisa; dar el admite că ar putea fi așezarea pe o spirală, sau că atomii ar sta în colțurile unui tetraedru; „este însă sigur că avem înaintea noastră un cas de aranjare asimetrică, a cărei configurații nu se pot suprapune”. Este vorba de configurații ca mâna dreaptă și cu cea stângă, simetrice față de un plan median,

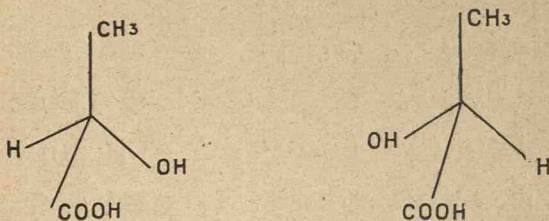


Fig. 36.

dar cari nu se pot suprapune, sau de configurații ca acelea ale unui obiect și imagina lui într'o oglindă plană. În 1873 *Wislicenus* face observația „faptele ne silesc să explicăm deosebirea moleculelor isomere, cari au aceeași formulă structurală, prin așezarea deosebită a atomilor în spațiu”. În 1874 *Le Bel* și *Van't Hoff* introduc ipoteza *cărbunelui asimetric*, care formează baza *Stereochimiei*.

Explicarea isomeriei optice se face ușor prin modele, făcute din o sferă de *plută* sau alt material, în cari sunt înfipte 4 sârme ori andree îndreptate simetric în patru direcții; sfera represintă atomul de Carbon, cele 4 andree valențele, îndreptate către colțurile unui tetraedru.

Pentru acizii lactici activi am avea configurațiile, fig. 36.

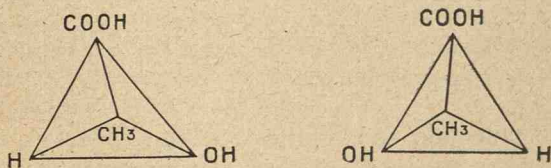


Fig. 37.

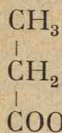
una ar reprezenta acidul lactic dextrogir, alta pe cel levogir. Amestecul lor în cantități egale ar da isomerul *racemic*, inactiv, din care putem separa pe cele două active.

De oarece tetraedrul are patru unghiuri solide (*τέτρα* patru) și patru fețe triunghiulare, putem reprezenta configurațiile de mai sus, așa cum le-am vedea, dacă le-am privi de sus în jos, fig. 37.

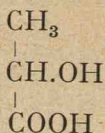
Figurile sunt simetrice, una față de alta, ca un obiect și imaginea lui în oglinda plană. Dacă vrem să realizăm șirul $\text{COOH}, \text{H}, \text{OH}$ trebuie să mergem într'o configurație invers ca acele unui ceasornic, și în cealalt exact în direcția acelor.

În fig. 38 redăm mărite de 1200 ori bacteriile lactice.

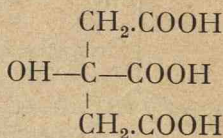
Mai cităm următorii *oxiacizi* :



ac. propionic



ac. lactic



ac. citric.

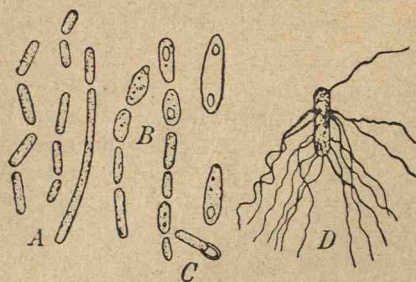
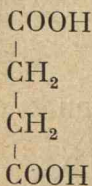
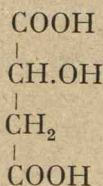


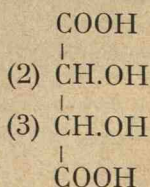
Fig. 38



ac. succinic



ac. malic



ac. tartric.

Acidul succinic și malic sunt corpuri cristalizate.

Acid tartric. Atomul de C (2) și cel notat cu (3) din acidul tartric sunt asimetrici. Ei pot fi 1) amândoi levogiri; avem atunci acid tartric levogir; 2) amândoi dextrogiri, dând acid tartric dextrogir; 3) unul levogir și altul dextrogir, avem un acid tartric *inactiv* prin compensare interioară. Din el nu putem separa un acid le-

Din cauza acestei proporții de H și O, aceste substanțe au fost numite *Hidrați de carbon*. După valorile lui m și a lui n avem următoarele grupe principale :

$C_6(H_2O)_5$	este	grupa	Celulosei și Amidonului.
$C_{12}H_{22}O_{11}$	„	„	Saccharosei (zahar din sfeclă)
$C_6H_{12}O_6$	„	„	Glucozei, zaharul din fructe

A. Zaharuri de formula $C_6H_{12}O_6$.

În fructe se găsesc două zaharuri de formula de mai sus ; unul din ele se numește *Glucosă* sau *dextrosă* ; celalt este *fructosa* sau *levulosa*. Le găsim în sucurile din *poamă* (Struguri), cireșe, smochine, miere de albine. Au putut fi izolate ; au gust dulce.

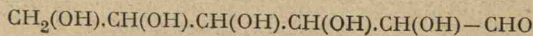
Glucosa (Dextrosa).—Poate cristaliza. De obicei cristalii au o moleculă de apă de cristalizare, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$; dar a putut fi cristalizată (din acid acetic ori alcool metilic) și fără apă, adică $C_6H_{12}O_6$. Cristalii fără apă se topesc la 146° ; sunt foarte solubili în apă, insolubili în alcool absolut.

Fructosa (levulosa).—Cristalizează foarte greu. Este foarte solubilă în apă, dar mai greu decât dextrosa. Ambele au gustul dulce. Se deosebesc prin acțiunea asupra lumii polarizate. *Glucosa* este *dextrogiră* fructosa *levogiră* ; din cauza aceasta glucosa se mai numește și *dextrosă*, iar fructosa *levulosă*.

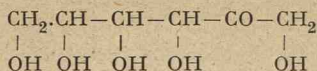
Se pot obține și artificial din ceilalți hidrați de Carbon, cum vom arăta mai la vale.

Glucosa (dextrosa) și *fructosa* (levulosa) au unele proprietăți comune. Cităm câteva :

a) Reduc soluția amoniacală de azotat de Argint ; de asemenea reduc licoarea *Fehling* ori *Ost*, formându-se Cu_2O , galben-roșietic. Repetând experiența cu fructosa, constatăm acelaș lucru : licorile *Fehling*, *Ost* sunt reduse. Cercetări îndelungate au arătat că această reacțiune se datorește prezenței grupei aldehydice CHO, în dextrosă. Formula ei este



Este *Aldehidă* și *alcool* în acelaș timp ; fiind aldehidă reduce licoarea Fehling. Prezența grupelor OH se arată cu CH_3COCl . In fructosă ori levulosă avem grupa cetonei, CO ; formula structurală a Fructozei este



Este *cetonă* și *alcool primar*. Și ea reduce licoarea *Fehling*. Prezența Hidroxililor se arată prin aceea că putem introduce *acetilul* CH_3CO , de cinci ori formind esteruri. (Vezi la CH_3COCl și la anhidrida acetică)

Cu ajutorul reacțiilor de mai sus, putem vedea în cari fructe și în ce corpuri naturale se găsesc zaharurile de mai sus. Acțiunea asupra luminei polarizate arată care din acestea este singur, sau dacă avem amestec de-ale lor.

Glucosa (dextrosa).—Se găsește în cantitate mare în sucii boboșilor din strugurii de poamă și în fructele cu gust dulce : prune, smochine, etc. In cantități mici se găsește în urina oamenilor sănătoși, în cantități mai mari în urina oamenilor, cari suferă de *diabet*. Este dextrogiră.

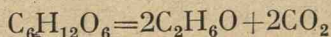
Glucosa se poate obține curată din amidon cum vom vedea în alt capitol. *Fructosa*. Se găsește, împreună cu dextrosa, în fructele dulci. Se obține curată din *Inulină*, care se găsește în bulbii de *Dahlia*. Fructosa cristalizează greu. Este levogiră. Se dizolve în apă mai greu, decât dextrosa.

In mierea de albine și în mierea artificială avem cantități egale de dextrosă și levulosă.

Din zahărul de sfeclă ori trestie, obținem prin încălzirea soluțiilor cu HCl foarte diluat (ori alt acid diluat) un amestec de cantități egale de dextrosă și levulosă, numit *zahăr invertit*.

De oarece unghiul de rotație al luminei polarizate la dreapta este mai mic la dextroză, decât rotația la stînga datorită unei cantități egale de fructosă, amestecul lor în cantități egale în soluție este *levogir*.

b) Amestecate cu drojdie de bere, atât dextrosa, cât și fructosa *fermentează*, transformându-se în alcool și CO_2



Pentru a arăta aceste fermentații ne putem servi de aparatul fig. 15, în care am arătat fermentarea zahărului din trestie, ori sfeclă.

Experiențe. — Toamna putem arăta fermentarea mustului, punându-l într'un balon de vr'o $\frac{1}{2}$ litru. In apa de var din prubetă se formează CO_2Ca insolubil.

Se poate face să fermenteze în balonul din fig. 15 și miere de albină.

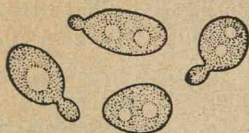


Fig. 39. Celule de *Saccharomyces ellipsoideus* mărite de 1100 de ori.

Dacă le distrugem prin căldură ori prin substanțe antiseptice, fermentarea nu mai are loc. Eduard Buchner a arătat că fermentația se datorește unor substanțe secretate de bacterii. Buchner a sfarmat celulele (fig. 39 și 40) prin frecare cu năsip și bioxid de Siliciu (*Kieselguhr*). A filtrat apoi masa prin părăți poroși, cilindrici să treacă prin ei prin presiune puternică. Obține un suc, în care nu se mai găsesc microorganisme. Adăogând acest suc la soluții de dextrosă, fermentarea are loc, fără bacterii. După Buchner în acest suc se găsește o substanță, *Zymasa*, secretată de celulele vii, microscopice; această *zymasă* produce fermentarea, prin acțiune catalitică. Pentru producerea fermentațiilor este nevoie deci de *Zymasă* și nu de bacterii.

Fiecare fel de bacterie secretează un catalizator de aceștia, specific bacteriei. Acești catalizatori secretați de bacterii sunt arătați printr'un nume mai general, acela de *Enzime*. *Zymasa* este o enzimă; substanța secretată de bacteria lactică și care produce fermentarea lactică este un *enzim*, deosebit de enzumul secretat de *Saccharomyces*.

In acest scop se pun în balon ($\frac{1}{2}$ litru) 30 gr. miere, și 250 gr. apă călduță. Se adăogă drojdie de bere și se ține balonul la o temperatură cuprinsă între $25^0 - 30^0$.

Printr'un tub abductor se conduce gazul în apă de var.

Lectură. — Rolul microorganismelor în fermentație. A fost clarificat de Pasteur.

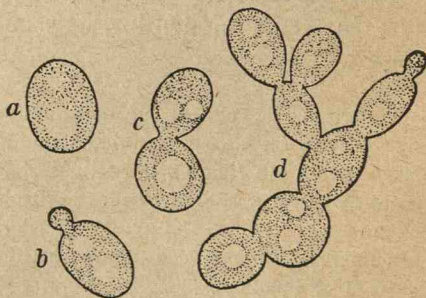


Fig. 40. Celule de *Saccharomyces cerevisiae* mărite de 1100 ori.

Zaharurile de formula $C_6H_{12}O_6$ se mai numesc *monose* ori *monosaccharide*. Li se mai spune și *hexose*.

În afară de *glucosă* și *dextrosă* există și alte zaharuri isomere cu dănsese. Cităm. *galactosa*.

Glucosa se prepară în tehnică. Ea servește la facere de siropuri, în cofetării, farmacii; cu ea se fac băuturi alcoolice dulci, *liqueur*.

În industrie se obține din amidon. Se poate prepara și din celulosă, pânze, prin acțiunea acidului sulfuric (zahăr din pânze=suce de chiffons), cum vom vedea, când ne vom ocupa de celulosă.

B. Zaharuri de formula $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Se cunosc mai multe zaharuri de acestea. Noi vom aminti numai trei din ele: Zaharul din trestie ori din sfeclă; *lactosa* sau zaharul din lapte și *Maltosa*.

Zaharul din sfeclă ori trestie. Se găsește în multe plante: trestia de zahăr (*Saccharum officinarum*), în *sfeclă* (*Beta vulgaris*), în *sorgho* (malai tătărească, *sorghum saccharatum*); apoi în fructele dulci, alături de *Dextrosă*, *fructosă*,... nu însă în fructele acide.

Se extrage din trestia de zahăr ori sfeclă (1747 *Marggraf* găsi că este zahăr în sfeclă; 1801 *Achard* făcu prima fabrică de zahăr din sfeclă, în Silezia). Zahărul se topește la 160^0 dând prin solidificare la răcire repede o masă stecloasă, transparentă, care (servește la fabricarea bomboanelor, bomboane de Malt) după câțva timp trece într'o substanță cristalină, netransparentă.

Experiență. — Se introduc câteva bucățele de zahăr în apă, apoi se încălzesc într'o capsulă de fer; apa se evaporază iar zahărul topit se colorează în galbăn. Se toarnă acum masa topită pe o tablă unsă cu ulei. Se obține masa numită Malt ori zahăr pentru bomboane, din care se fac bomboanele.

La 130^0 zaharul se topește dând un lichid viscos. Prin răcire se obține iar zaharul pentru bomboane, masă amorfă care devine din nou cristalină.

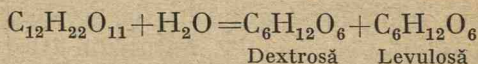
Dacă însă încălzim zaharul la 200^0 , el se colorează în brun dând Caramelul (zahăr ars); caramelul nu mai este dulce. El este amestec de diferite produse de discompunere a zahărului. Caramelul se dizolvă în apă și-i dă culoare brună. Cu zahăr ars se colorează multe lichide, de exemplu, rom, cognac, etc. Soluția de zahăr apără fructele de putrezire și de aceea servește la conservarea lor (compoturi).

Acizii transformă zahărul într'un amestec de glucosă și levulosă; acest amestec se numește *zahăr invertit* și

servește la facerea *mierei artificiale*. De aceea în fructele *acide*, nu avem zahar $C_{12}H_{22}O_{11}$. Il găsim numai în sucurile neutre ale plantelor.

Experiență. — Incercăm o soluție de zahăr cu licoarea lui *Fehling*; constatăm că nu are acțiune asupra acestei licori. Dacă însă adăogăm soluției, o cantitate mică a unui acid diluat, de exemplu acid clorhidric, ori sulfuric și lăsăm să stee licoarea câteva minute la 50° , constatăm că acum ea reduce licoarea *Fehling*, de oarece s'a transformat în zahar *invertit* (dextrosă + levulosă).

Reacția care are loc se arată astfel :



În prezența acidului intră apa în reacțiune, dar nu acidul. Acțiunea acidului este deci o acțiune *catalitică*. De oarece din o moleculă de zahăr, rezultă două molecule de monosaharid, zaharul de sfeclă apare ca fiind format din o moleculă de dextrosă și alta de levulosă cu eliminarea unei molecule de apă. În compoziția lui intră două *monose* de aceea i se mai zice acestui zahăr și *disaccharid* sau *biosă*. Simplu i se spune zahărului de trestie sau sfeclă, *Saccharosă*.

Saccharosa este dextrogiră; zaharul invertit, obținut din el este *levogir*. Direcția de rotație s'a schimbat, s'a *inversat*; de aici numele de zahăr invertit.

Experiență. — Din *saccharosă* putem prepara *glucosa*, în felul următor: Se adaogă 5 cmc. de acid clorhidric conc. la 75 cmc. de alcool 80%; se adaogă apoi cu încetul pulbere de zahăr, scuturând neconținut, câtă vreme soluția îl poate dizolvi. Soluția limpede e lăsată să se evaporeze. Se depune dextrosa pură sub forma unei mase cristaline. Dacă vrem să obținem *fructosa*, tratăm soluția de zahăr invertit cu var stins; sarea de Calciu a fructosei este mai greu solubilă decât cea a glucosei și se separă.

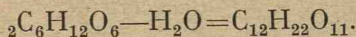
Lactosa $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Zaharul din lapte. În laptele de vacă cantitatea de lactosă este de 4—5%. Sub influența unor microorganisme lactosa suferă transformare în *acid lactic*. Așa se înăcrește laptele. În Șvițera, după ce s'a procedat la închegarea laptelui prin chiag și s'a separat

brânza, se lasă restul lăcid să se evaporeze la căldură moderată. Se separă lactosa sub formă de cristali.

Și lactosa este un *disaccharid* ori o biosă, căci poate fi hidrolizată în glucosă și galactosă sub acțiunea acizilor.

Maltosa. Este cristalizată. Formula $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Sub acțiunea acizilor diluați dă două molecule de dextrosă.

Cum se vede la formarea disaccharidelor ori bioselor contribuie două molecule de monosă; formula biosei se obține din acelea ale monoselor scăzând o moleculă de apă



Enzime.

Lectură. — *Enzime.* Hidroliza bioselor se face nu numai prin acizii diluați, ci și prin acțiunea unor *enzime*. Aceste enzime sunt *catalizatori*. Ele joacă un mare rol în lumea plantelor și animalelor. *Fără enzime n'ar exista viața*. Cunoștințele noastre asupra enzimelor sunt destul de reduse. Despre dânsese știm numai, că

1) au acțiune la temperaturi, cari nu sunt prea depărtate de cea ordinară. La încălzire ele se discompun și acțiunea lor încetează. Aduse la temperaturi mai mici de 0° acțiunea încetează, dar prin încălzire la temperatura ordinară, începe din nou acțiunea lor.

2. Cantități mici ale unor anumite substanțe, fac să înceteze acțiunea; asemenea substanțe, ca acid cianhidric, sunt *otrăvuri*.

3. Un enzim lucrează numai asupra unor anumite substanțe. Se zice că au o acțiune *selectivă, specifică*. Așa ele determină fermentarea monosaccharidelor considerate de noi mai sus, dextrosă, levuloasă; disaccharidele fermentează numai după ce au fost disfăcute în monosaccharide. Drojdia de bere are un enzim numit *invertasa* care inversează saccharul și numai după aceasta are loc fermentarea dextrosei și levulosei, rezultate din invertire. Microorganismele cari n'au invertasă nu pot activa fermentarea saccharosei. Așa *Schizosaccharomyces octosporus* fermentează maltosa, dar nu saccharosa. Acest ferment are o enzimă *maltasa*, care transformă, prin hidroliză, *maltosa* în glucosă, dar n'are *invertasa*.

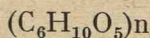
În orzul încolțit (*malt*) există un enzim numit *diastasă*, care transformă amidonul în *maltosă*. Enzimul dat de drojdia de bere, numit *zymasă*, produce fermentarea alcoolică. *Ptyalina* există în salivă și servește și ea la transformarea amidonului în glucosă.

Invertasa, maltasa, ptialina au asupra hidraților de carbon, aceiași acțiune, ca și acizii diluați : sub influența catalitică a lor, apa se adaugă la moleculele hidraților de carbon și le desface în molecule mai simple (*hexose*). Acțiunea aceasta a apei se numește *hidroliză*. *Zymasa* transformă mai departe hexozele, în CO_2 și alcool.

Enzimele sunt produse în celulele vii, ele lucrează catalitic în afară de aceste celule. Ele accelerează anumite procese chimice, anume discompunerile acelor corpuri, a căror structură chimică sterică se potrivește cu structura moleculelor de enzim. *Emil Fischer*, pentru a concretiza acest lucru, face comparația : se potrivesc cum se potrivește cheia în broască.

C. Polisaccharide.

Sub acest nume înțelegem numeroase substanțe, cari se întâlnesc în regnul vegetal și sunt cunoscute sub numele de *amidon* (amil), *Gume*, *celulosă*, etc. Moleculele lor au formula



adică grupa $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_6$ este repetată de un mare număr de ori n , în molecula lor.

Amil, amidon, feculă.

Experiență. — Se face din făină de grâu și apă un aluat pe care-l punem într'un sac mic făcut dintr'o pânză deasă (de in ori matasă). Ținând sacul sub apă frământăm câțva timp aluatul din el. Prin pânză trece o substanță care se depune la fundul vasului, în care am făcut operația, iar în sac rămâne o materie numită gluten. Substanța care a trecut prin pânză este amidonul, ori amilul.

Amidonul din grâu constituie Scrobeala (*crohmoala*) din comerț. Metoda descrisă pentru obținerea lui este metoda prin spălare. Ea are avantajul că izolează glutenul, din care se fac paste alimentare, cum sunt macaroanele. Altă dată făinele se puneau în căzi cu apă unde erau lăsate să sufere o fermentare : glutenul era distrus, rămânea numai amidonului. Se mai extrage amidon din orez.

Se poate repeta operația sfărmand cartofe pe o răzătoare și aluatul cu apa fiind frământat sub apă într'un sac mic, lasă să treacă materia albă care constituie amidonul din cartofe, numit feculă. În industrie frământarea se face în mod mecanic, de-asupra unor săte și sub curent de apă, care curge în mări rezervoarii, unde fecula se depune. Se alege pătura de la fund, albă, unde fecula, este curată. Cu păturile de de-asupra se hrănesc vitele ; alte ori fecula din ele servește la fabricarea spirtului.

Proprietăți. — Cercetat la microscop în glicerina, amidonul se arată format din granule rotunde, formate din pături concentrice fig. 41, 42, 43. Diametrul granulelor de *feculă* este circa de 0.185 mm, al granulelor din mazăre, grâu, popușoiu (porumb), fasole de circa 0,005 mm.

Amidonul este insolubil în apă și alcool.

Experiență.—Punem 50 gr. amidon în puțină apă rece, și agităm, ca să se amestice; turnăm apoi în $\frac{1}{2}$ litru de apă care ferbe. Amidonul se umflă formând o masă lipicioasă, care constituie *cleiul din scrobeală* (crohmoală). El servește la lipit hârtie pe diferite obiecte la fabricarea hârtiei, la crohmolit rufe, la legat cărțile la apretura stofelor de in și bumbac. Amidonul la răce este colorat intensiv în albastru prin

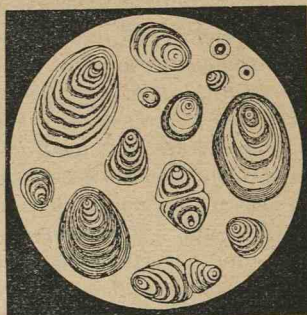


Fig. 41. Granule de feculă mărite de 350 ori.

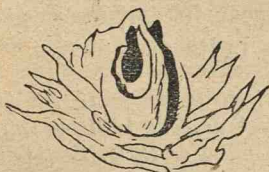


Fig. 42. Feculă din *Canna discolor*.

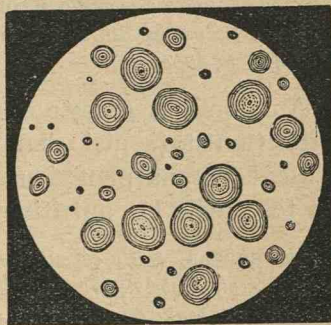


Fig. 43. Granule de amidon din grâu mărite de 200 ori.

iod. La cald culoarea dispare pentru a reveni prin răcire.

Experiență. — Incălzim într'un vas un litru de apă la fierbere. Într'o piuliță de porțelan se freacă bine 5 gr. de amidon cu ceva apă și conținutul se toarnă în apă care ferbe. Se filtrează la cald. Liciul opalescent

servește ca reactiv pentru iod, care îl colorează în albastru. Se poate pune tinctură de iod (j. puțin iod) peste felii tăete în cartofe, crude ori ferte. Coloarea albastră arată reacția.

Experiență. — Se fierb 50 cmc. din pasta care formează cleiul de amidon cu 10 cmc. soluție de acid sulfuric 10 %, timp de 15 minute. Se încearcă cu licoarea Fehling, atât liciul opalescent cât și soluția fiartă cu acid sulfuric. Reactivul opalescent nu dă reacție, dacă a fost pregătit cu amidon curat. Din contra, liciul obținut prin ferbere de amidon cu acidul sulfuric (ori clorhidric) reduce licoarea Fehling. Prin ferbere cu acizii amidonul trece în glucoză. Aceiași acțiune are diastaza din malt (orz, incolțit) asupra amidonului. Moleculele de amidon sunt formate dintr'un mare număr de molecule de glucoză unite între dânsule prin eliminare de apă.

Experiență. — Intr'o capsulă de porțelan se încălzește amidonul la 200⁰ (intr'o etuvă) agitând neconținut, pînă ce ia culoare gălbie. După răcire se adaogă puțină apă rece. De data aceasta materia se dizolvă, dând o masă cleioasă. Prin încălzire, amidonul s'a transformat în dextrină. Dextrina se prepară în industrie în mari cantități. Ea servește la facerea de cleiu de lipit, în loc de gumă arabică, de exemplu, la mărci pentru scrisori. Servește apoi în industria hârtiei. Ea se formează și când încălzim amidon cu apă pentru a face cleiul de scrobeală. Lăsând acest cleiu să se usuce se obține o masă tare strălucitoare. Transformarea în dextrină și întărirea au loc la calcatul gulerilor, etc. crohmolite (scrobite).

Se găsește amidon și în alte plante. Menționăm produsele obținute și cari au întrebuințări: sago din *Sagus Rumphii*, Tapioca din *Iatropa Manihot* (făricele tropice din America), Arrow-Root din *Maranta indică*, întrebuințate la supe.

Amidonul se găsește aproape în toate părțile unei plante. Cantități mai mari, constituind depozite, cari servesc la hrana plantei, se găsesc în colții semințelor și în țesuturile lor nutritive, în bulbi și radicele.

Experiențe. — 1. Intr'o capsulă de porțelan se lasă să stea, la temperatura camerei, boabe de grâu ori de orz între două hârtii de filtru ținute umede. Capsula este acoperită cu o placă de sticlă. Boabele incolțesc și au acum gust dulce. Din orzul ori grâul incolțit se extrag acum cu apă materiile solubile, extractul se adaogă la cleiu de amidon și se încălzește amestecul la 50—60⁰ pe bae mariană. Cieiul de amidon trece în lici; prin iod se colorează liciul în violet ori brun. În lici avem acum maltoză.

Acelaș rezultat îl avem, dacă tratăm cieiul de amidon cu extract de malt (acesta are diastoză), ori cu diastază, ambele se găsesc în comerț.

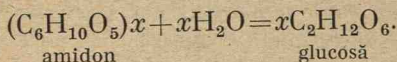
2. La soluție de amidon se adaogă salivă. Se încălzește la 35—40⁰

timp de 15 minute. Se cercetează cu licoarea Fehling și se constată că în lăcid este glucoasă. Saliva are ptialină.

3. Udăm amidon cu 1% HNO_3 . Se lasă să se usuce la aer, apoi se încălzește o oră în etuvă la $110-120^0$; se obține dextrină.

Amidon solubil în apă rece. Il preparăm încălzind la 190^0 amidon cu un exces de glicerină și precipitând cu alcool. Pulberea albă obținută astfel este amidon solubil. I se dă numele de amyloredxină. Iodul îl colorează în albastru la răce.

Încălzind mai mult timp amidonul cu acizii diluați se obține glucoza, *Dextrosa*, în restul care rămâne după evaporare. Acizii joacă rol de catalizatori. Reacția este



Prin enzimul din salivă numit *ptialină* și prin *Diastasa* care se găsește în orzul încolțit, amidonul suferă schimbări asemănătoare; în aceste din urmă cazuri se obține o *biosă*, anume *Maltosa*. Probabil, moleculele de amidon sunt formate din molecule de *maltoză*, cu eliminare de apă. De oarece la formarea amidonului iau parte mai mult decât două molecule de monosă, amidonul constituie un *polisaccharid*, ori *poliosă*.

Amidonul este una din cele mai importante substanțe alimentare.

În tehnică el servește sub formă de clei la legatul cărților, la tapete, la scrobite (crohmolit) lenjurile, la apretura pânzelor de în și bum-bac, la fabricarea glucozei, a siropurilor, a dextrinei și la înclieat hârtia. Amidonul este substanța care servește la fabricarea berei și a alcoolului.

În celulele animale există un polisaccharid asemănător cu amidonul. El se numește *glicogen*. Se găsește de obicei în *ficat* și în mușchi, când alimentarea este bogată în hidrați de Carbon.

Dextrina este product intermediar între amidon și maltoză. Pulbere gălbie solubilă în apă dând licori sirupoase, lipicioase. Se colorează cu iod, roșietic; reduce lic. *Fehling*. Servește în locul gumei arabice, la făcut colorile și mordanții mai denși, la apretura țesăturilor. *Dextrina* se găsește în coaja de pâine.

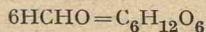
Inulin. — In tuberculele de Dahlia, Helianthus, în rădăcinile plantei Inula Helenium se găsește o substanță asemănătoare cu amidonul, numită *Inulin*. Este insolubilă în apă rece, solubilă în apă care ferbe. Prin încălzire cu acizii dă *fructosă*.

Gumile. — Arborii din regiunile noastre, secretează o substanță moale numită *cleiu* care în aer se întărește. Asemenea substanțe sunt secretate și de plante din alte regiuni. Dizolvite în apă rece dau soluții viscoase, cari servesc la *lipit*. Ele se numesc *gume*. Așa avem *guma arabică* din Acacia arabica, Acacia gummifera etc., cari cresc în Arabia, Egipt, Senegal. In regiunile acelea gumele secretate se mănâncă. Gumile sunt insolubile în alcool.

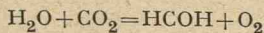
Mucilagiile vegetale. — Alte substanțe se umflă în apă, fără să se disolve. Așa avem *Guma de Adragant* din Astragalus verus. Se aduce din Orient. Este întrebuințată la lipit, la prepararea pinzelor pentru colorat. Aspectul ei este (mucilaginos) *gelatinos*, după ferbere cu apă. Guma din arborii dela noi este amestec de *gume* și de *gelatină*.

Mucilagiile vegetale se găsesc în bulba orchideelor, în rădăcinile de Althea, în semințele de in și cânepă. Prin ferbere cu acizi gumile și mucilagiile nu dau zaharuri.

Lectură. Asimilarea clorofiliană. — Din CO_2 din aer și apa luată din pământ prin rădăcini plantele sintetizează polisaccharidele, între cari avem *amidonul* și *celuloza*. S'a constatat că aldehida formică, poate în anumite condiții să se transforme în zahar de formula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$



Ținând seamă de acest fapt precum și de legăturile cari există între polisaccharide și Monose, s'a dat următoarea explicare fenomenului de asimilare (de cătră un vestit chimist german A. von Bayer). Din apă și CO_2 se formează întâi aldehydă formică cu punerea în libertate a unei părți de Oxigen



Prin polimerizare se obțin întâi *monose* și apoi acestea dau *poliose* ori *polisaccharide* prin eliminare de apă. Aceste sinteze au loc în celulele frunzelor, unde s'a și constatat prezența amidonului. Zahărul care străbate prin învâlișul celular și este purtat de sucuri în celelalte părți ale plantei, dă naștere la disaccharide, polisaccharide, grăsimi, din plante etc. Oxigenul dezvoltat în asimilarea din plante, înlocuește pe cel consumat prin respirație.

Asimilarea are loc sub influența luminei solare și formarea de monosă este însoțită de absorbire de căldură, luată din energia solară. Cântitatea de energie absorbită este o parte foarte mică din energia primită

Deci și celuloza este un *polisacchard*, ori o *poliosă*. *Hârtie pergament*. Se introduce o foaie de hârtie de filtru în acid sulfuric diluat cu un volum egal de apă. Se ține 5—15 secunde la o temperatură sub 14°. Hârtia este apoi scoasă, muiată în apă și apoi spălată bine cu apă. Hârtia ia aspect de membrană; se colorează în albastru cu iod. Avem astfel *hârtia pergament*, care fiind rezistentă, este întrebuințată de multe ori în locul membranelor animale.

Acidul sulfuric concentrat transformă cu încetul, la rece, celuloza în *dextrină*. O acțiune mai îndelungată dă *glucosă*.

Se arată experimental această acțiune, tratând 100 gr. de scamă (ori pânză scămoșetă) cu 140 gr. H_2SO_4 conc. Se freacă într'o piuliță de sticlă. Materia se înegrește, devine viscoasă ca guma și este solubilă în apă. În această stare avem *dextrină*. Dacă diluăm cu apă și fierbem, se formează *glucosă*. Pentru a o isola, se saturează acidul sulfuric cu cridă, se filtrează, iar liciul este evaporat. Din liciid se formează aglomerate cristaline de *glucosă*. Avem astfel *zahar din pânză* (Sucre de chiffons).

Nitroceluloză. — Dacă se udă 2 gr. vată cu un amestec de acid sulfuric conc. (20) cmc. și ac. azotic concentrat (10 cmc), de temp. camerei, se produc azotați de celuloză, cunoscuți sub numele de *nitroceluloză*. După 15 minute se spală cu îngrijire vata cu multă apă, se stoarce ușor și se usucă la temperatura ordinară în aer. O parte din vata astfel tratată este ținută cu un clește în flacăra: ea arde cu putere fără fum. O altă parte este tratată cu un amestec de alcool și eter (vol. egale). Se obține o soluție numită *Collodium*, care turnată pe o placă de sticlă, lasă, după evaporare o pătură fină transparentă de *Collodium*. În vata supusă tratamentului de ac. sulfuric și azotic avem *Nitroceluloză*. Ea servește la fabricarea prafului de pușcă fără fum. Din *nitroceluloză* (numită și *fulmicoton*) cu camforă se fabrică substanța numită *celuloid*, care are așa de numeroase întrebuințări. De și i se spune nitrocelulosă, în realitate avem în corpul cu acest nume, un amestec de *azotați* de celulosă.

XII. INDUSTRII IN LEGATURA CU HIDRAȚII DE CARBON.

Aplicațiunile industriale ale hidraților de Carbon sunt foarte numeroase. Intre acestea vom trata pe scurt industriile zaharului, apoi acelea cari sunt în legătură cu amidonul și celuloza.

A. Fabricarea zaharului.

Lectură. Istorie. — In expediția pe care Alexandru cel mare a făcut-o în India în 327 înainte de Hristos, s'a aflat că în India crește un fel de trestie, care dă „miere fără ajutorul albinelor". Este vorba de sucuri extrase din planta numită acum *trestia de zahar*, pe cari indienii și persanii le concentrău în căldări. Sucul dulce, din cauza aceasta era totdeauna colorat. Despre zaharul *solid* se pomenește de-abea pe la 627 după Hristos. Impăratul *Heraclius* din Constantinopol într'o expediție în Persia, a dărâmat locuința de vară a regelui acestei țări, luând o pradă bogată. Pe lista lucrurilor luate, pe lângă mărfuri indiene, mătăsuri, covoare, haine de bumbac, piper, aloes (sabor) se găsesc trecute și câteva Kgr. de zahar solid. Pe la 500 după Hristos trestia de zahar fu adusă din India și cultivată în Persia. Arabii au cunoscut zaharul pe la 640 după Hristos; și au introdus cultura trestiei de zahar în Egipt, Maroc, Palestina. In Veneția, cel d'întâi zahar solid este menționat pe la 996 după Hristos. In timpul cruciatelor europenii l'au cunoscut mai de aproape și pe la 1150 cultura trestiei de zahar fu introdusă în Franța de sud. In acest timp zaharul era o marfă mult cerută (căutată). In genere se extrăgea sucul dulce al trestiei de zahăr, se concentra în căldări și prin redisolviri și cristalizări succesive, era purificat. Natural era obiect de lux, căci era foarte scump. In Europa era importat din Palestina, Siria, Cipru, Egipt.

Se cunoștea și zaharul în cristali mari transparenți, numit la noi *zahar de ghiață*. Venețianii l'au introdus în Europa mijlocie. Prin sec. 14 și 15 zaharul și preparatele dulci din zahar veneau din Orient. In a doua lui călătorie în America (1493) Columb a introdus cultura trestiei de zahar la St. Domingo, (Haiti) de unde apoi s'a răspândit în Antile. Zaharul întrebuințat în Europa înainte de 1796 era *Zaharul colonial* fabricat exclusiv din trestie de zahăr. După ce *Marggraf* a arătat (1747) ca acest zahar există în sucurile din sfeclă, s'au făcut în Europa fabrici de zahăr din sfeclă. Cea d'întâi fabrică de acest fel

fu pusă în funcționare în Silezia de către Achard în 1801. De la această dată fabricarea lui din sfeclă se răspândește în toată Europa.

Fabricarea zaharului din trestia de zahăr. Trestia tăiată este supusă la presă pentru a-i extrage sucul. Acesta este tratat imediat cu lapte de var, care neutralizează acizii; altfel aceștia ar înverti o bună parte din zahăr. După încălzire se lasă să se limpezească și lămurul cu zahăr este repede supus evaporării, pentru a evita eventuale fermentări posibile. Când siropul este destul de dens, este turnat în forme de lemn și răcit. O parte din zahăr cristalizază, iar siropul rămas, *melasa*, este scursă și servește, mai departe, la prepararea *romului* (după ce a fermentat) și a altor corpuri. Zaharul solid era gălbui ori brun; el se numea *casonadă* și era adus în Europa, unde era *rafinat*.

Zaharul din sfeclă. — Când Napoleon I a decretat blocul continental, importul de zahăr din America fu oprit și atunci a luat mare dezvoltare extragerea zaharului din sfeclă. Industria aceasta s'a dezvoltat cu încetul, perfecționându-se, până la starea înfloritoare din zilele noastre.

Extragerea zaharului din sfeclă se face prin o serie de operațiuni: a) extragerea sucului sau a zahărului din sfeclă; b) purificarea soluției obținute; c) concentrarea soluției; d) cristalizarea; e) rafinarea.

După strângerea sfeclilor, se procedează cât mai grabnic la punerea în lucru, căci cantitatea de zahăr scade în sfeclă, când acestea stau în depozite. Materialul este supus la operațiile de extragere, ziua și noaptea, timp de 3—5 luni, în *campania* de lucru. Fabricarea se face toamna și iarna; în timpul verei fabricile nu funcționează.

a) Extragerea sucului din sfeclă se făcea la început cu ajutorul unor prese. Astăzi se utilizează aproape exclusiv *procedul difuziunii*. Sfeclile spălate, curățite sunt tăiate cu ajutorul mașinilor în foițe subțiri de vr'un mm. și late de 4—6 mm., având forma de *pene* (ca acelea cari servesc la dispicat lemnele). Foițele sunt puse în *difuzori*, cilindri înalți de fer, legați între dânșii. Apa circulă prin difuzori și zahărul trece prin *difuziune* din feliile de sfeclă în apă. În primul difuzor se găsește bucățile din cari s'a extras cât mai mult zahăr, (principul contra curenților) în ultimul difuzor avem soluție aproape saturată care trece peste sfeclă proaspătă. Indată ce într'un difuzor zahărul a trecut în lămur, cilindrul acela este scos din serie, pentru a fi deșertat și umplut din nou. Bucățile de sfeclă scoase sunt întrebuințate ca hrană pentru vite.

b) *Purificarea sucului.* Apa care conține acum zahăr este supusă la tratamentul care are de scop de a îndepărta substanțele străine. Se tratează cu var (operația se numește separare), care precipită acizii fosforici, oxalic coloranți, materii albuminoase, fosfați etc. și transformă zahărul în zaharat de calciu. Prin curenți de CO_2 (*saturație*),

se precipită Oxidul de Calciu, atât cel liber, cât și cel din zaharat. Se filtrează. Se obține *sucul diluat*, care este supus din nou la tratare, cu var (*separare*) și curent CO_2 (*saturație*). Pentru distrugerea complectă a materiilor colorante și precipitarea restului de Ca se tratează cu SO_2 . Substanțele solide rămase pe filtre au carbonat de Calciu, acid fosforic 1,5%, materii azotoase 0,5%. Ele servesc ca îngrășă-minte agricolă.

c) *Concentrarea* sucului (12—13% zahăr), se face prin evaporare la început la presiunea ordinară apoi în vid, operația este întreruptă când începe cristalizarea.

d) Siropul (cu circa 85% zahăr; 7% apă, 8% alte corpuri), este răcit. Se obține o masă cristalină, care este separată de sirop prin centrifugare. Masa solidă are 95% zahăr; ligidul numit *melasă*, este supus din nou la concentrare, centrifugare etc. Se mai extrage zahar și din acesta. Ligidul din urmă, sirupos, brun este supus ori la operații speciale cari au de scop să mai extragă zahăr, ori la fermentare alcoolică, hrană pentru vite.

e) Zahărul obținut este supus *rafinării*. Operația se face cu cantități mari de zahar, obținute dela mai multe fabrici, în instalații speciale, cari constituie *rafinăriile de zahar*, sau *fabricile de rafinat zahărul*. Zahărul brut este dizolvat din nou și siropul este filtrat prin *cărbune de oase*, care reține impuritățile, materiile colorante etc., apoi concentrat din nou prin vid și căldură, până ce prin răcire depune zahăr.

În comerț zahărul îl avem în două forme deosebite *cristalizat* (zahăr *Candi* și în masă cristalină formând căpăținile de zahăr, zahărul cubic. Pulberea formată din cristali mici este zahărul tos.

Când siropul este răcit cu încetul în vase, în cari am pus fire lungi, zahărul se separă sub formă de cristali pe fire și pe pereții vasului. Acești cristali sunt apoi uscați. Avem zahărul *candi*.

Când voim să obținem o masă cristalină, siropul este concentrat mai tare și apoi este turnat în forme conice de argilă ori de tablă de fer smălțuită. Formele au la partea de jos deschideri, cari la început sunt astupate. Siropul concentrat se răcește cu încetul și cristalizează, dând cristali mici, între cari se mai găsește ligid. După scoaterea dopului, siropul se scurge prin deschiderea dela partea de jos. Pentru a scoate din masa cristalină și ultimele resturi de sirop încă colorat, se toarnă pe de-asupra soluții concentrate incolore de zahar, care curgând în jos, îndepărtează siropul colorat. Masele cristaline după răcire și scurgerea siropului sunt scoase din forme și puse să se usuce.

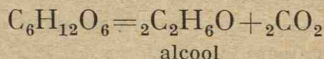
Pentru rafinare se utilizează uneori direct procedul de tratare prin

soluții curate de zahăr. Siropurile obținute sunt supuse din nou la operația de extragere a zahărului solid; siropurile rezultate dau un al treilea product solid și un al patrulea product. Melasa este brună și este supusă la fermentarea alcoolică, și la operații pentru obținerea altor produse.

Pentru a grăbi separarea siropului de masa cristalină, formele conice sunt de multe ori așa făcute încât să poată fi legate ca pompe de vid.

B. Industriile în legătură cu fermentarea alcoolică.

Am văzut că zaharurile $C_2H_{12}O_6$ sufer transformări chimice, din cari rezultă *alcool* și CO_2



Această transformare chimică are loc sub influența unei *enzime* numită *zimasă* care se găsește în sucurile obținute din unele microorganisme *Saccharomyces cerevisiae*, fig. 39, 40 din cari este formată *drojdia de bere*. Transformarea chimică de mai sus are loc, natural și în prezența acelor microorganisme, cari secretează sucurile cu enzime; ea se numește *fermentarea alcoolică*.

Produsele rezultate poartă diferite numiri, după materialul dela care plecăm.

Din *miere* se obține prin fermentare alcoolică un vin numit *mied* sau *hidromel*.

Din mustul obținut din *mere* avem *cidrul*. Cidrul, vinul, miedul sunt băuturi alcoolice. In legătură cu producerea de alcool avem două industrii a berei și a alcoolului, cari necesitează instalații speciale, constituind *fabricile de bere* și de *alcool*.

Lectură. Fabricarea berei. — Ea se afce de obicei din orz și cere următoarele operații :

1. *Incolțirea orzului.* Orzul pus în contact cu apa încolțește. In acest scop este pus în pături la temperatură de circa 25^0 ; sub influența aerului și umezelei el încolțește. Se utilizează în acest scop și mari butoaie de fer, fig. 45 cari sunt supuse unei mișcări de rotație, ușoară. In

butoae se pun grăunțele de orz. După 4—8 zile colțul a ajuns la $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ din mărimea bobului fig. 46. De aici înainte orzul este uscat fie în aer, fie prin încălzire la 50° — 80° ; prin uscare colții devin sfârmicioși și pot fi îndepărtați de granule prin ajutorul unui ciur. Orzul uscat obținut după îndepărtarea colților, constituie *maltul*.

În orzul uscat se găsesc următoarele substanțe: 64% amidon, 11% albuminoide, 7% celuloză, 15% apă, restul săruri. În timpul încolțirii iau naștere două enzime numite, *diastază* și *peptază*. Diastaza transformă, cum știm, amidonul în *maltoză*, *dextrină*. *Peptaza* transformă materiile albuminoase în substanțe solubile numite *peptone*.

2. *Zaharificare*. Maltul fin, obținut prin sărâmăre este tratat cu apă, și încălzit câteva ore la temperaturi cuprinse între 60 — 65° . Din

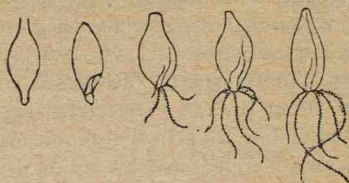


Fig. 46. Orz încolțit

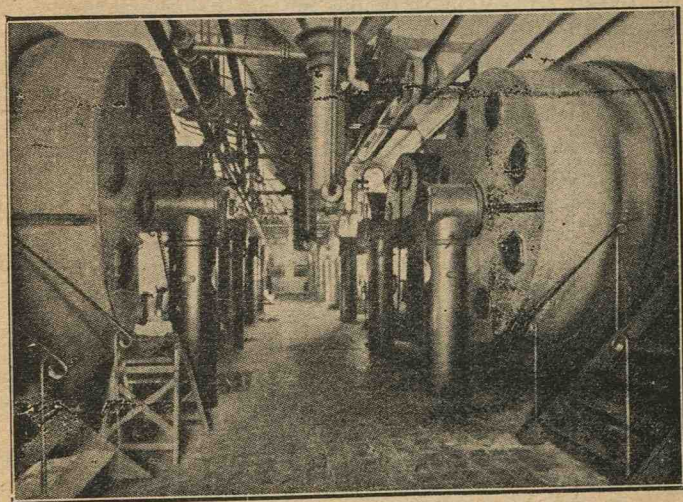


Fig. 45.

amidon rezultă în această operație Maltosă, ceva dextrosă, dextrină și peptone, toate solubile în apă. Insolubilă este celuloza, care este separată prin site dese și servește de hrană vitelor.

3. *Punerea hămeiului*. Lucidul este încălzit la ferbere; în timpul fer-

berei se adaugă *hameiul*. Substanțele din această plantă dau berei gustul plăcut amărâu și contribuie pînă la un oarecare punct, la *conservarea* ei, de oarece precipită materiile albuminoase. Ligidul este apoi răcit repede. In operațiile acestea ligidul este sterilizat, diastasa distrusă și materiile albuminoide precipitate.

4. Se adaugă *fermentul*, adică drojdia de bere, care conține *Saccharomyces cerevisiae*, fig. 44, curat. Fermentarea se face în vase mari. *Maltasa* transformă maltosa în glucoză; *zymasa* transformă glucoza în alcool și CO_2 . Fermentarea are loc la temp. joasă și e întreruptă, mai înainte de a se transforma toată glucoza în alcool și CO_2 .

Când fermentarea are loc la $10-15^0$ ea durează 2-3 zile; Bioxidul de carbon se dezvoltă cu putere și duce repede cu dînsul, la suprafață fermentul. Berea obținută astfel se alterează ușor. Ea este numită bere de *fermentare de suprafață*. Așa este berea berlineză numită *Weissbier*. Dacă fermentarea are loc la 4^0-5^0 , ea durează 10-12 zile; fermentul cade la fund. Aceasta este berea *bavareză* (de München), apoi berea de *Pilsen*, *Kulmbacher etc*, berea care se conservă bine în deopzite.

In timpul fermentării curge din butoaie o spumă abudentă, care este prinsă, stoarsă în saci și care constituie apoi *drojdia de bere*.

5. *Depozitarea berei*. Este o operațiune foarte importantă. In depozite temperatura nu trebuie să treacă de 2^0-3^0 ; în bere au loc încă fermentații încete; o dată cu ele se face și limpezirea. Aceasta din urmă este ajutată în diferite moduri, mai ales prin introducerea de geluturi de lemn, pe cari se depun materii albuminoase și fermentul. După o depozitare de cel puțin 4 săptămâni, berea este dată spre consumare.

Berea are 3,5%—4% alcool, 4-5% Dextrină, 0,7% zahăr nefermentat, 0,5% materii albuminoase, circa 90% apă, 0,2% cenușă.

Lectură. Fabricarea alcoolului. — A fost obținut prin distilarea vinului și i s'a dat numele de *spiritus vini*, de unde numele obicinuit de *spir*t. Se fabrică din substanțele cari au *zaharuri* sau *amidon*; acest din urmă trebuie întâi *zaharificat*, adică transformat în glucoză fermentescibilă.

In cea mai mare parte se fabrică din cartofi. Se mai prepară din cereale, melasă, etc. ...

Fabricarea din materiale cu amidon (cartofi, cereale.) reclamă următoarele operațiuni:

1. *Zaharificare*. Cartofele sub acțiunea vaporilor de apă la 140^0-150^0 sunt transformate cu apa într'o *suspensie omogenă* subțire. Se adaugă *Malt*, la o temperatură de 60^0-62^0 ; amidonul este transformat în maltosa în 20 de minute sub acțiunea diastazei din malt.

2. Masa ligidă răcită repede la 33^0 este tratată cu drojdia de bere.

Are loc transformarea maltosei în glucoză și apoi fermentarea alcoolică.

3. *Distilarea.* Separarea alcoolului din liciu se face prin distilare. Liciul rezultat din fermentare are cel mult 18% alcool. El este pus în căldări încălzite la ferbere cu vaporii de apă; vaporii rezultați sunt trecuți prin coloane, în cari sunt poliți sprijinite pe mici tubușoare verticale. Vaporii sunt siliți să facă un drum lung așa cum este indicat în fig. 47. Aici ei se condensează și vaporii ferbinți, cari merg de jos în sus, în contact cu liciul se răcesc, pe când liciul este încălzit. De oarece alcoolul este mai volatil decât apa, (alcoolul ferbe la 78° , apa la 100°), din vaporii răciți se condensează mai mult apa, din liciul încălzit trec în vaporii mai mult cei de alcool, decât cei de apă. În acest fel, în coloană, cu cât ne urcăm mai sus, cu atât și vaporii sunt mai bogăți în alcool. Ei sunt trecuți apoi prin refrigerente și de

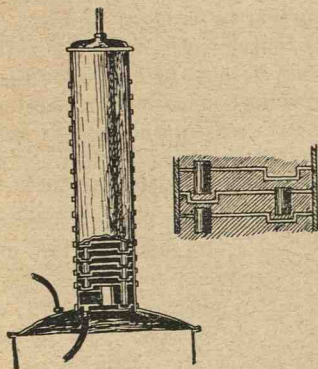


Fig. 47.

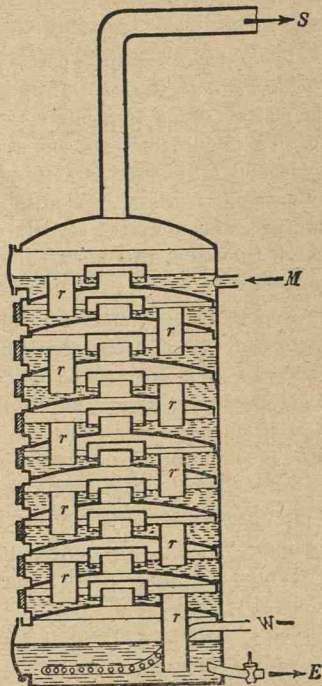


Fig. 48.

acolo în rezervorii anume pregătite. În drumul acesta liciul trece printr'un vas de sticlă, în care este pus un alcoolometru, așa că în fiecare moment putem ști concentrarea lui în alcool. În instalațiile moderne căldările sunt înlocuite cu coloane, prin cari circulă vaporii de apă fierbinți, fig. 48.

Liciul obținut din această distilare are circa 90% alcool. Partea rămasă în căldări, numită *borhot*, este întrebuințată ca hrană pentru

vite, de oarece conține materialele cari nu au suferit schimbări în timpul fermentării, anume albuminoase, săruri etc....

Spiritul acesta numit *spirit brut* este supus unei noi distilări (*Rectificare*), care dă alcool 96% în volume. Restul, care ferbe la temperatură mai înaltă, constituie un product numit *fusel*, în care avem mai ales *alcool amilic*.

Prin tratare cu var și distilare se pot scoate și ultimile resturi de apă. Se obține astfel *alcoolul etilic*, cu miros particular care ferbe la 78°; el se aprinde ușor; absoarbe vaporii de apă din aer (este *higroscopic*).

Alcoolul etilic constituie partea principală a băuturilor alcoolice, atât a celor *distilate* (Cognac, obținut prin distilarea vinului, *rom* obținut din Melassa după fermentare, *țuica* din prune ori alte fructe, *rachiu*) cât și a celor nedistilate *vin, bere, șampanie, madera*, etc.

Alcoolul etilic este otrăvitor.

Consumat *zilnic* și în cantități mari (mai mult de 1 gr. pentru fiecare kgr. din greutatea corpului) produce tulburări serioase a organismului, tulburări, cari merg până la *delirium tremens* etc., și ale căror consecințe se arată și la urmași.

Alcoolul are și numeroase întrebuințări în farmacie la prepararea tincturilor. În industrie servește la preparare de *lacuri*, verniuri și în numeroase alte operațiuni; industria consumă deci mari cantități de alcool. De aceea s'au luat măsuri, ca acest alcool să fie *mai estin*; pentru ca el să nu poată servi la băut, este amestecat cu diferite substanțe, care-l fac impropriu pentru băutură. Acesta constituie alcoolul ori *spiritul denaturat*. Pentru denaturare se întrebuințează alcool metilic, piri-dină. Alcoolul are întrebuințări numeroase în laboratoare.

Vinul. — Sucul din bobیțele de poamă (struguri) are 10—20% dextrosă, apoi acizi liberi, tartrat monopotasnic și alte substanțe. Prin prese se disparte mustul de părțile solide, (*tescovina*) învălișul bobیțelor, ciorchine, *hoaspa*. Fermentarea are loc fără adăogire de bacterii, căci fermentii cari se găsesc pe bobیțe ori în aer, pătrund în must. Când învălișurile bobیțelor sunt colorate, în fermentare colorantul este dizolvit de alcoolul format; el trece astfel în soluție, împreună cu ceva tanin.

Fermentarea este cunoscută sub numele de *fierbere*. Fermentarea principală durează 1—2 săptămâni; continuă apoi fermentarea a două cu slabă degajare de CO₂.

Vinurile *spumoase* conțin mult CO₂ în soluție. Se produc adăogind fermentii selecționați cu ceva zahăr la vinul nou pus în flacoane bine închise, în care are loc o nouă fermentare.

Fabricarea pâinei.

Lectură. — Dacă se face o secțiune într'un bob de grâu, se constată că în interiorul învâlișului, spațiul cel mai mare este ocupat de amidon; pătura imediată învâlișului este formată din celule cu materii albuminoide; în învâliș și această pătură avem și materii minerale, cari la ardere dau cenușa. În bob se găsește și embrionul, care are și materii grase. La măcinat învâlișul este sfărâmat, părțile cu albumină rămânând iegate de bucățelele de învâliș; granulele de amidon devin libere. Prin cernere, cu ajutorul sitelor, rămâne pe pânza lor *tărăța*, care conține părțile de învâliș și grăsimile. *Făina fină* (fără tărățe), nu conține nici materii grase, nici albuminoide și este mai săracă în cenușă. Deosebirile se văd din alăturatul tablou unde dăm cantitățile la 100, relative la *grâu*.

	Cenușă	Măterii grase	Albumină	Zahăr	Amidon	Parte lemnoasă	Alți hidrați de Carbon cari nu se pot digera
În boabe de grâu	1,9	2,3	15,0	5,0	66,0	2,5	7,9
Făină foarte fină	0,5	1,1	13,2	2,1	79,3	0,1	2,6
Tărăță fină . . .	5,8	5,4	18,3	9,0	15,7	9,8	22,5

Când frământăm făina cu apă și lăsăm să curgă apă multă, granulele de amidon sunt luate de apă, iar partea rămasă, numită *gluten*, conține materiile albuminoase. Această parte suferă coagulare; la coacerea pâinei albuminoasele coagulate servesc la lipirea boabelor de amidon. Făinele sărace în gluten (cea de orez, popușoiu) nu pot servi la facerea pâinei.

Pentru pregătirea pâinei se frământă aluatul format din făină și apă; pentru ca la coacere să se umfle și să dea pâne cu pori mari, ușor digestibilă, i se adaugă substanțe, cari pot dezvolta gaze, și-i determină *creșterea*. În acest scop se adaugă drojdie de bere, ori alt aluat cu gust acru, produs prin păstrare la loc cald a unui aluat pregătit mai înainte. Aluatul cu drojdie ori cu *plamadă*, este lăsat să stea la 20—25°. În aceste condiții zaharul suferă fermentare, care dă alcool și CO₂. Gazurile se dilată și formează golurile mari din aluat; acesta *crește*. În cuptoare (temp. 200°—250°) o parte din apă se evaporază, CO₂ și alcoolul se degajă, fermenții sunt uciși. Granulele de amidon se umflă și devin mai digestibile. La suprafață o parte din amidon este transformat în dextrină, care cu alte produse formează coaja.

Pentru creștere se poate adăoga și *pulbere pentru copt* (Backpulber) formată din CO_3HNa și fosfat biacid de Calciu, în loc de fermenți.

Acestea în aluat reacționează dând CO_2 necesar creșterii. S'a arătat că prin fermentare se pierd 2—4% din hidrații de Carbon, cari sunt transformați în substanțe volatile.

În adevăr la 60.000.000 oameni ar trebui zilnic 15.000.000 Kgr. pâne; admițând o pierdere de 1%, încă avem pierdere de 150.000 Kgr. de părți de făină, cari corespund la hrana a 600.000 de oameni. Pentru crușarea acestei pierderi s'a propus întrebuințarea *pulberii pentru copt*. În genere însă întrebuințarea ei se limitează la pregătirea unor aluaturi de cofetărie. Facerea pâinii se mai numește *panificație*.

Lectură. Conservarea lemnelor. — Am văzut din dezvoltările anterioare ce rol important joacă microorganismele în fermentațiile alcoolică, acetică, și în panificație. La formarea azotaților în natură, se arată, că există microorganismele, numite *fermenți nitrici*, cari transformă azotul amoniacal din pământ în azotați. În topitul inului și cânepei avem iarăși fenomene datorite microorganismelor. Felurile de microorganismele în natură sunt foarte numeroase; unele, *bacteriile patogene*, sunt cauza unor boli. Există o categorie de microorganismele, cari produc *putrezirile*. Pentru a feri pieile de acțiunea lor, se procedează la *tăbăcitul* pieilor, despre care am amintit ceva la alun. Vom mai avea ocazie să ne ocupăm de această chestiune.

Pentru moment voim să arătăm în ce chip se procedează pentru a feri cât mai mult lemnele de putrezire. Uneori se carbonizează partea de lemn care trebuie pusă în pământ Alte ori lemnul este dat cu gudron (catran) obținut din distilarea lemnului (Creosot), ori din cărbune. Pentru traverse la căile ferate și stâlpii de telegraf, se pot întrebuința și lemne gudronate; pentru conservare durabilă se recomandă *împregnarea* lor cu acid fenic, creosot, soluție de sulfat de Cupru și mai ales cu Clorură de Zinc. Împregnarea se face prin presiune.

În aceste condiții bacteriile nu se pot dezvolta și deci acțiunea lor este înlăturată.

C. Industrii în legătură cu celuloza.

1. Hârtia.

Lectură. — Multă vreme oamenii au scris pe plăci de argilă, ori ceară, pe piatră, pergament (făcut din piele de animale), frunze de palmier. Egiptenii utilizau foi de *papyrus*, un arbust dela 2—5 m. înălțime, înrudit cu *stuhul*, *papura* dela noi. Egiptenii știau să facă din măduva *papyrusului* o hârtie specială. Se tăiau fâșii de măduva din tulpina arbustului, se udau cu apă, se împleteau, se dădeau cu

gumă (cleiu vegetal) și se presau; după uscarea aveau foaia de hârtie. Pe de altă parte, Chinezii au cunoscut hârtia; dela dânșii ea a trecut la Arabi, Egipteni și prin cruciați, în Europa mijlocie. Prima moară de hârtie fu înființată în 1390 la *Nürnberg* (Germania). După inventarea tiparului, nevoia de hârtie s'a simțit din ce în ce mai tare și consumul ei merge paralel cu dezvoltarea culturală.

La început hârtia se făcea din cârpe. Dar cererea de hârtie fiind din ce în ce mai mare, cârpele, ca materie primă, n'au mai ajuns și s'a recurs la lemne și pae.

Hârtia din cârpe (petici). — Fabricarea ei se făcea pe vremuri, în felul următor: cârpele erau scămoșete prin suluri prevăzute cu (dinți longitudinali) cuțite, purtate cu apă. Scama era transformată în cele din urmă, cu apa într'un aluat, care se usca pe site metalice. Se adăoga cleiu și pasta era întinsă în pături subțiri. După uscarea foile obținute constituiau colile de hârtie. În loc de cleiu, se pune săpun rășinos, alun și amidon. Dacă nu se adaoga nici cleiu, nici alun nici amidon, coala apare ca o păslă poroasă, pe care cerneala se lățește; această hârtie formează hârtia sugătoare, hârtia de filtru. Prin cleiuri porii se astupă iar suprafața suge puțin.

Acum toată hârtia se fabrică cu ajutorul mașinilor. Materialele sunt înălbite cu hipoclorit de Sodiu ori Ca; după spălare bună cu apă, fibrele din cârpe sunt fin sfărâmate, așa că nu se mai recunosc fibrele. Pasta amestecată cu cleiu, alun și soluție de rășini în NaOH, este pus în mari vase de ciment. De aici masa trece pe o sită metalică, mișcată fără sfârșit prin suluri, cari se învârtesc. Pe aceste site fibrele se lipesc, formează pâsla, iar apa se scurge prin ochiurile sitei. Pâsla umedă este trecută printr'o serie de suluri, presată, întinsă, uscată și călcată. La capătul mașinei avem hârtia gata în suluri, sau tăeată în coli.

Din cârpe se fac hârtiile cele mai bune.

Hârtia din lemn ori pae. — De oarece cârpele nu mai ajungeau să acopere nevoia de hârtie, s'a recurs la alt material, lemn, pae. În 1843, *Keller*, un maistru țesător din Saxonia, a arătat că se poate face o bună pastă din apă și pulberea obținută prin șlefuirea lemnului de brad cu piatră de șlefuit. În 1845 apărură prima gazetă pe hârtie din lemn șlefuit.

Dacă se tratează lemn ori hârtie de jurnale, hârtie de filtru, cu clorhidrat de anilină se constată că hârtia de filtru nu se colorează, pe când lemnul ori hârtia de jurnale se colorează în galben.

Lemnul conține 50—60% celulosă. Restul este format în cea mai mare parte din *lignin*, substanță de compoziție necunoscută și care nu este rezistentă față de aer, lumină și agenții chimici. Lignina se colorează în galben prin clorhidrat de anilină. Scămoșind lemnul de

brad pe mari pietre de șlefuit se obține material care nu dă o hârtie rezistentă. Pentru hârtie de jurnale se mai adaogă celuloză de lemn și astfel se obține o hârtie bună. La microscop se recunosc în hârtia de jurnal, părțile lemnoase.

Pentru a avea hârtie de mai bună calitate, materialul lemnos este supus la operații, cari au de scop de a îndepărta din el cât mai mult lignina și substanțele, cari nu-s celuloză.

În industrie se alege ca material paele ori lemnul de pin ori brad. Paele și lemnul de pin sunt tratate cu sol. NaOH; fibrele mai lungi de brad ori pin sunt tratate cu sulfid de Calciu, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ și încălzite sub presiune. Materiile străine sunt dizolvite și se obține o celuloză destul de curată, care este transformată prin mașini în hârtie. Cu NaOH se obțin 30—35 % celuloză, iar cu sulfid 40—45 %, din cantitatea de lemn întrebuințat.

În Germania este întrebuințat mult procedeul cu sulfid. Din tratament rezultă lăcid, care este lăsat să curgă în râuri, numai după ce a fost puternic diluat. În acest lăcid se găsește 1—2 % zahăr. O parte este lăsată să fermenteze și se obține alcool.

2. Industrii textile.

Lectură. — Ne gândim la pânzele făcute din bumbac, în, cânepă. Inul și cânepa se tae la timp trebuitor, se lasă să se usuce și apoi se pun la topit în bălți. Cât stau sub apă au loc schimbări chimice, în urma cărora fibrele se desprind ușor de partea lemnoasă. După uscare se face separarea fibrelor prin trecere la meliță. Partea lemnoasă este sfărmată și cade formând *puzderia*, fibrele rămân, constituind fire lungi. Se trec apoi acestea prin *pieptănuși*: fibrele lungi se separă, formând *fuiorul*, iar o parte, încălțită, constituie *bucii* și servesc caldararilor la spoit vasele, mecanicilor la șters mașinile etc. Din fuior se face *caer*; toarcerea dă *tortul* sau *firele de tort*; *depănatul* le face *ghem*.

Instrumente simple servesc la țesut: *vârtelniță*, *râșchitor*, *urșitor*, *râzboiu* (Stative), cu toate anexele *sul*, *iță*, *spată*, *suveică*, *leacă*; cum vedem o întreagă serie de nume (la cari mai trebuiesc adăogate urzeală, bățătură), cari fac limbaj special și cari au trecut și în minunate expresii (*caerul vremii*, s'au lăcurat ițele, etc.) literare.

Figura 49 arată cum se văd la microscop fibrele din tort a diferitelor plante.

Din capsulele cari formează fructul plantei numită bumbac se utilizează perii, cari sunt transformați în *ața* de bumbac, în *bumbac* de țesut, etc. Bumbacul se cultivă în regiuni întinse din America de Nord (Georgia, Virginia, Florida); cu o varietate în Peru, Brazilia, Ecuador,

Uruguay, Antile etc., altă varietate (*Gossypium arboreum*) în Egipt, India, Arabia. După experiențele făcute, varietatea *Gossypium hirsutum* originară din India, ar putea fi cultivată și-n țară la noi. Din semințele de bumbac se extrage și un *oloiu* (ulei) „oleiul de bumbac”.

Din unele plante străine se scot fibre, din trunchiuri ori frunze, cari au întrebuințări: *iarba chinezască* (*Urtica nivea*), *cânepa Ramie* (*Urtica utilis*), *Iuta* (specia *Corchorus*), cari cresc în India și China. Din ele se fac împletituri, țesături, frînghii.

Mai cităm: *phormium tenax*, din care se scoate ața de *Noua Ze-landa*; *cânepa aloe*, americană (agave americana) pentru sfoară, perii; *cânepa de Manilla* (*Musa textilis*) dă material pentru sfoară de *Manilla*, țesături, împletituri. Din *nuca de Cocos* (*Cocos nucifera*) se scot fibre elastice de mare rezistență; din material scos din ea se fac frînghii, preșuri etc.

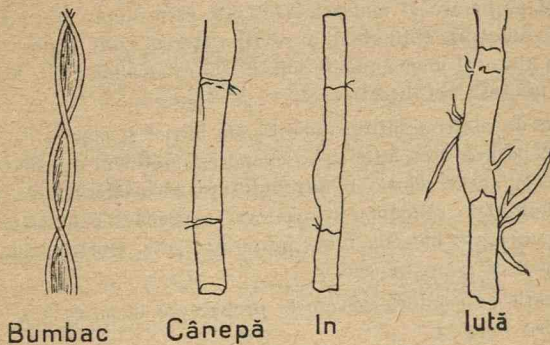


Fig. 49.

3. Mătasă artificială.

Lectură. Experiență. — O soluție de celuloză în reactiv *Schweitzer*, de consistență sirupoasă se lasă să curgă în soluția 30% NaOH printr'un tub de sticlă prevăzut cu un vârf; se obține un fir de celuloză, constituind *mătasă artificială*.

Încălzind într'o probetă matasă naturală se desvoltă compuși de-ai azotului, între cari avem și NH_3 (reacția cu hârtie lacmus). Din mătasă artificială se obțin corpuri de reacție acide, ca și din celuloză.

Experiența de mai sus a dat *mătasă* cu soluție de Cupru. Mai mult se fabrică matasă prin procedeul *Viscosei*. În acest procedeu se dizolvă celuloza din lemn în sol. NaOH și CS_2 ; se diluează cu apă și se

trece soluția prin tuburi fine în sol. dil H_2SO_4 sau în sol. Sulfat d. Amoniu. Firele se torc și se țese. Prin viscoasă se prepară *Celofanule* întrebuințat la facere de pachete (ambalaj).

Se obține *mătasa* și din esterurile acetice ale Celulozei, precum și din *nitroceluloză*.

4. Nitrați de celuloză (Nitrocelulosă)

Lectură. — Prin acțiunea acizilor azotic conc. și sulfuric conc. celuloza este transformată în *nitrați* (azotați) de celuloză, numiți pe nedrept *Nitroceluloză*, de oarece nu sunt derivați nitrici. S'au putut prepara *dinitrați* de celuloză sau lână de collodium, $C_6H_8O_3(NO_3)_2$, și *trinitrați* $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ sau *fulmicolon* (*bumbac explosibil*.) Din dinitrați se prepară collodium, celuloid și mătasă artificială. Acest procedeu de preparare al mătasei artificiale este numit procedeu *nitric*. Firile de dinitrat obținute din soluție eterică sunt supuse denitrificării, cu ajutorul unor anumite soluții, (SCa, alcaline etc.). Avem astfel *celuloza* (mătasa artificială).

Soluția de dinitrat într'un amestec de alcool și eter este *Collodium*. Lăsând o pătură de soluție să se evaporeze obținem o peliculă de collodium. De aceia soluția e întrebuințată la acoperirea rănilor mici, apoi la lipit. Din collodium și camforă se prepară *Celuloidul*, din cari se fac numeroase obiecte, filme fotografice etc. Obiectele de celuloid se aprind ușor și ard repede.

Trinitrații de celuloză servesc la prepararea de praf fără fum, cum vom vedea imediat.

5. Acetat de celuloză.

Este un triacetat. Din soluțiile de acetat de celulosă se prepară :

1. Filme de cinematograf. Sunt mult mai puțin inflamabile, decât cele cu nitroceluloză.

2. Pelicule pentru ambalaj, sticle de ceasornice, geamuri, cari nu se strică; ele înlocuiesc celuloidul. Au multiple numiri: Rhodoid, Aceloid, etc. Din ele se fac articole de birou, pentru fumători, automobile, aviație, cutii, discuri de gramofon, fabricare de lacuri pentru metale.

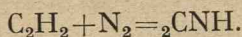
3. Vernisarea aripelor de avioane.

4. Mătasa artificială: fabrici la Lyon.

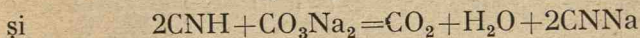
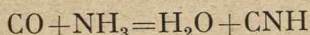
Vezi articolul *Alexa*, Rev. Adamachi Vol. XXI, pag. 9 (1935).

Cianuri. Acid cianhidric.

Dacă în aparatul fig. 22 trecem amestec de Hidrogen și azot, sub influența arcului voltaic dintre electrozii de carbon, cele trei elemente C, H și N se unesc și dau compusul CNH numit acid cianhidric. El se produce și la trecerea scînteelor electrice prin amestec de acetilen și azot

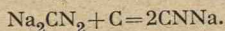
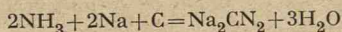


Încălzind CO cu NH_3 și trecând curentul gazos peste CO_3Na_2 fin divizat, și încălzit la 650^0 , se obține CNNa. Reacția este complicată. Simplu o arătăm în felul următor



Compusul CNNa este *cianura de Sodiu*. Se prepară tehnic în cantități mari, căci servește la extragerea aurului. Cianura de Sodiu este sarea acidului CNH numit *acid cianhidric* (ori acid *prusic*). Intre cianuri importante mai avem, CNK, cianură de Potasiu, $CN.NH_4$ cianură de amoniu.

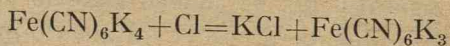
În tehnică se obțin cantități mari de CNNa, încălzind Na metal cu mangal într'o atmosferă de amoniac la 600^0 . Reacția este



Când trecem NH_3 peste amestec de KOH, CO_3K_2 și C, la temperatură înaltă și în prezența ferului (catalizator), se produce din C cu KOH și CO_3K_2 întâi K metalic, care cu NH_3 , și C dă CNK.

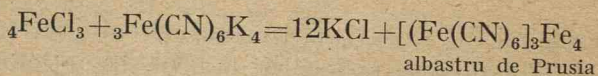
Ferocianura de potasiu. Experiență. — Se pune soluție de SO_4Fe peste sol. CNK, căreia i s'a adăogat puțin KOH. Se obține la început un precipitat roș-brun $Fe(CN)_2$ care la încălzire cu soluția CNK se dizolve. Din soluție se separă cristali de formula $Fe(CN)_6K_4 \cdot 3H_2O$. În soluție în apă substanța aceasta suferă disociație electrolică dând *anionul* tetravalent $Fe(CN)_6$ și patru *cationi* K.

Substanța $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ se numește ferocianura de potasiu. Tratată cu Cl ea trece în $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, *fericianură de K* după reacția

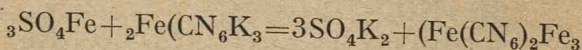


Atât ferocianura de K, cât și fericianura de K au întrebuințări numeroase.

Tratând o soluție de sare ferică, FeCl_3 , cu ferocianură de K, se obține un precipitat albastru numit *albastru de Prusia* (sau de *Berlin*),



Tratînd o soluție de sare feroasă cu fericianură de K, se obține un corp albastru, numit *albastrul lui Turnbull*



Lectură. — Cu albastru de Prusia și cu acel al lui Turnbull se pot colora fibre textile, pieile, lemnul, când lăsăm să se formeze precipitatele în porii lor.

Experiența. — Fire de bumbac sunt puse în soluție de FeCl_3 , apoi stoarse sînt puse în soluție de Ferocianură de potasiu. Coloarea obținută este stabilă: ea nu poate fi îndepărtată nici prin ferbere. Ferocianura de potasiu încălzită cu H_2SO_4 diluat, dă *acid cianhidric*.

Lectură. — Tratînd soluție de *sare feroasă* SO_4Fe cu ferocianura de potasiu, se obține un precipitat *alb*, care la aer trece repede în albastru, de oarece se formează prin oxidare albastru de Prusia.

Tratînd o sare ferică cu fericianură de potasiu se obține o culoare roș-brună (Reacțiile reușesc numai cu corpuri perfect curate. Ca sare feroasă se poate întrebuința sarea lui *Mohr* $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

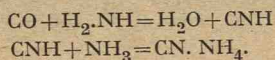
O aplicație practică interesantă a găsit reacția de trecere a sărurilor ferice în săruri feroase în prezența corpurilor organice și a *luminei*. Pe această reacțiune se bazează întrebuințarea hîrtiei de copiat cu care reproducem desemele și facem copii fotografice. (*Lichtpauspapier*).

Experiență. — Se îmbibează o hîrtie cu o soluție de sare ferică și fericianură de potasiu. Foaea de hîrtie este uscată la *întuneric*. Punînd hîrtia sub un clișeu negativ și expunînd ambele la lumină, apar trăsături slabe pe dînsa. Punînd-o apoi în apă, părțile cari n'au fost expuse la lumină devin albe, căci sările rămase neschimbate, se

dizolvă. Părțile luminate devin albastre, căci sarea feroasă rezultată sub acțiunea luminei și cu fericianura de K dau albastrul lui *Turnbull*.

Dacă pe sticlă era un desen, el apare pe hârtie alb pe fond albastru. Coloarea albastră este întreruptă (este cu întrerupere = *pausă*) acolo unde a fost lumină. Inginerii și desenatorii se servesc mult de acest procedeu.

Există cianură de Amoniu, NH_4CN . Se prepară trecând amoniac gazos peste diferiți oxizi (Oxid de Thorium la 450^0 , Oxid de Mg la 700^0).



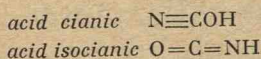
Din NH_4CN cu KOH ori Na OH avem ușor KCN, NaCN. In aceste cazuri N din NH_3 a fost trecut în cianuri.

HCN, Acid cianhidric. — Se obține lăsând să cadă picături de sol. 15% KCN peste acid sulfuric diluat încălzit la 60_2 . Produsele rezultate sunt condensate prin sare și gheață; avem în liciid HCN.

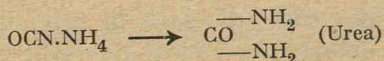
Acidul cianhidric este otravă violentă, ca și KCN, NaCN. In câteva minute un om este ucis. HCN este liciid cu miros de migdale amare.

In cazuri de otrăvire se pot încerca pentru readucere la viață, spălarea stomahală, respirația artificială, turnare de apă răce, când nu-i prea târziu.

Lectură. Acid cianic, isocianic. — Cianurile, KCN de exemplu, sunt reducătoare. Incălzind într'un tub închis puțin Oxid As_2O_3 cu CNK, se depune pe tub As metalic, formându-se corpul CNOK numit cianat de potasiu. De fapt există săruri și esteruri, cari derivă din doi acizi



Isocianatul de amoniu $\text{OCN} \cdot \text{NH}_4$ în soluție, trece prin încălzire într'un compus isomer, *urea*.,



In felul acesta a preparat *Wöhler* în 1828 un corp organic (urea), din unul mineral (isocianat de amoniu).

Există săruri și derivați a acizilor cu S în loc de O.

Acid tiocianic și isotiocianic. CNSK este *tiocianat de K* sau *rodanată de K*.

Acid fulminic. — Are formula $C\equiv N-OH$. Este isomer cu acizii cianic și isocianic. Importantă este sarea lui de Mercur, numită fulminat de Mercur $(CNO)_2Hg$. Se prepară făcând să lucreze alcoolul etilic cu acid azotic asupra Hg. Fulminatul de Mercur, ca și cel de argint $CNO Ag$ lovite, dau loc la explozii. Aceste explozii pot determina aprinderea altor corpuri explosibile. De aceea fulminatul de Mercur este întrebuițat la fabricarea *capselor* cu fulminat (petițe) pentru arme de foc. Din cianatul de argint se fac pocnitori, jucării pentru copii.

Intre compuși cari au grupe *cian CN* avem de amintit încă :

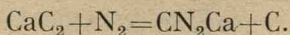
$ClCN$ Clorcian

$NH_2.CN$ **Cianamida**. Din această din urmă rezultă compuși foarte importanți, când se înlocuiesc atomii de H prin metale.

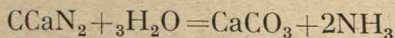
$Na_2N.CN$ este Natrium cianamida.

$CaNCN=CaCN_2$ este Calcium cianamida.

Ea se obține din carbură de Ca și azot prin încălzire la incandescență



Acesta-i procedeu tehnic. Se mai produce, când încălzim var cu C într'o atmosferă de azot. De aceea se mai spune *cianamidei* și *var azot*. Este importantă, de oarece tratată cu apă dă NH_3



Prin reacțiile acestea se poate transforma azotul atmosferic în amoniac.

Calcium cianamida este product industrial. Servește ca îngrășămintă, căci adăogată la terenuri agricole, ea dă, cu apa, amoniac, pe care bacteriile îl transformă în azotiți, azotați.

La noi în țară avem fabrică de *varazot* (Calcium cianamida) la *Dicio Sân Martin*.

XIV. *Derivații acidului carbonic.*

Acidul liber CO_3H_2 de structura $\begin{array}{c} \text{---OH} \\ \text{CO} \\ \text{---OH} \end{array}$ nu se cunoaște.

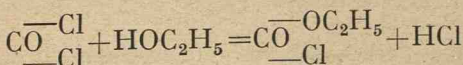
Când ar trebui să se formeze, el se discompune în CO_2 și H_2O , sistemele cu doi ori mai mulți OH la acelaș atom de Carbon fiind nestabile. Prin înlocuirea H din OH cu metale ori grupe alkil, obținem sisteme stabile. Așa avem

Carbonații : CO_3Ca CO_3Na_2 , etc.

Esteruri $\text{CO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sau scris altfel $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Clorura de carbonil, fosgen $\begin{array}{c} \text{---Cl} \\ \text{CO} \\ \text{---Cl} \end{array}$

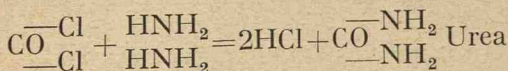
Din fosgen prin alcool avem



Se obține un ester al acidului clorcarbonic $\begin{array}{c} \text{---Cl} \\ \text{CO} \\ \text{---OH} \end{array}$.

Acțiunea prelungită a alcoolului conduce la esterul $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ligid insolubil în apă, cu miros eteric.

Din acțiunea NH_3 asupra fosgenului, se obține *amida* acidului carbonic



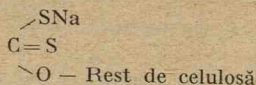
Lectură. — CS_2 este analoagă cu CO_2 . Corespunzător acidului carbonic ipotetic CO_3H_2 , avem acidul CS_3H_2 acid *tritiocarbonic*. Sărurile lui rezultă din adițiunea de sulfuri la CS_2 . Avem $\text{CS}_2 + \text{SBa} = \text{CS}_3\text{Ba}$ Sarea CS_3K_2 servește la combaterea filoxerei. Prin adițiune de alcoolat la CS_2 rezultă săruri a acidului xantogenic. Așa sarea de K,

Xantogenatul de K are formula $\begin{array}{c} \text{---SK} \\ \text{CS} \\ \text{---O.C}_2\text{H}_5 \end{array}$.

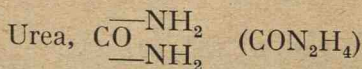
În locul grupei C_2H_5 , putem pune rest de *celulosă*

Se udă vată cu sol. 20% NaOH; se lasă să se scurgă soluția; se

pune vata într'un vas închis, care conține CS_2 ; se obține cu încetul o masă viscoasă, cleioasă, care conține restul de celuloză legat în sare.

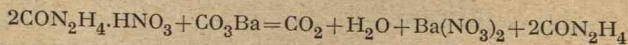


Aceasta trece prin tuburi capilare în sol. SO_4H_2 , pune celuloza în libertate sub formă de fire, cari constituie mătasa artificială. Acest mod de preparare constituie *metoda viscosei*.



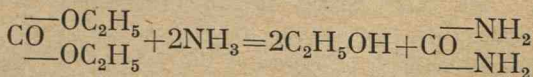
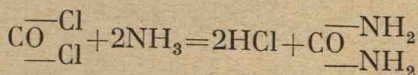
Se găsește în urină. Un om mare eliminează cam 1,5 litr. Urină pe zi; în ea se găsesc cam 2% Uree, adică omul eliminează normal cam 30 gr. uree în 24 oare. Urea poate fi extrasă din urină.

Experiență. — Se concentrează prin evaporare urina și se adaugă HNO_3 . Se precipită azotatul de uree $\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$. Acesta-i colorat în galben prin unii coloranți din bilă. Prin dizolvirea azotatului în apă și adăogare de permanganat coloranți sunt distruși. Soluția de azotat de uree este tratată cu carbonat de Bariu; are loc reacția

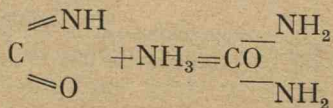


Din soluția puternic evaporată se extrage urea cu alcool.

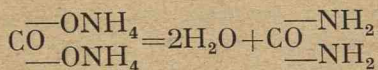
Se prepară prin reacțiile următoare :



Prin adăugare de NH_3 la acidul isocianic, rezultă *isocianat de amoniu*, care prin ferbere cu apă dă uree (Wbeher 1828).

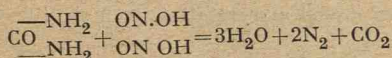


Urea se prepară tecnic în cantități mari, prin încălzirea la 130—140° a carbonatului de amoniu

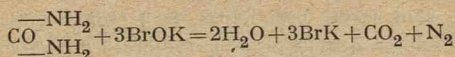


Urea cristalizază. Este solubilă în apă și alcool. Are caracter slab bazic. Adiționează numai o moleculă de acid $\text{CON}_2\text{H}_3 \cdot \text{HNO}_4$, azotat de Uree.

Cu acid azotos are loc reacția



Tratată cu soluție de Br în NaOH (conține hipobromit) are loc reacția



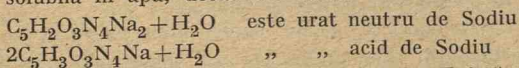
Prinzând azotul, după absorbirea gazului CO_2 , putem determina cantitatea de azot și deci de Uree.

Experiență. — Se dizolvă 2 gr. uree în 50 cmc. apă într'un balon, se adaugă țărână proaspătă și un mic cristal de CO_3Na_2 , se astupă balonul cu un dop de vată de care atârnă hârtia roșie de turnesol și se lasă să stea vr'o 2 zile. Hârtia de lacmus devine albastră și se resimte mirosul de NH_3 . In pământ sunt bacteriile de putrefacție, cari discompun Urea în CO_2 și NH_3 . Acest proces are loc în grajduri; gunoiul udat cu urina animalelor dă NH_3 din Urea conținută în urină.

In organism se produce Urea, din arderea materiilor albuminoide. De aceea când se mănâncă multe albuminoide, există Uree multă în Urină.

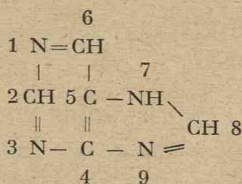
Acidul uric.

Lectură. — Sub forma sării de amoniu se găsește în excrementele paserilor, reptilelor; excrementele șerpilor constituie un bun material pentru prepararea acidului uric. Sarea neutră de sodiu, uratul de sodiu, este mai solubilă în apă, decât cea acidă.



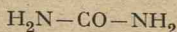
Sarea neutră de Litiu este mult mai ușor solubilă. Există multe substanțe, cari se găsesc în strânsă legătură cu acidul uric, în ce privește

structura lor chimică. *Emil Fischer* a reușit a clarifica structurile lor. El consideră corpul de structura



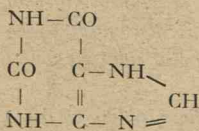
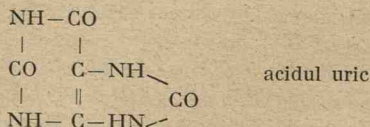
E. Fischer numește acest corp *purin*. În acest corp atomii de C și azot formează lanțuri închise.

Se vede ușor că atomii numerotați 1, 2, 3 și 7, 8, 9 formează lanțuri ca în uree

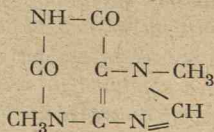
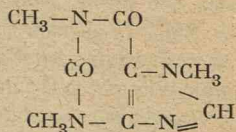


Pentru memorizare, putem fixa că aceste două lanțuri analoge cu cel din uree, sunt legate prin lanțul de 3 atomi de Carbon 4, 5, 6.

Dăm acum câteva corpuri, a căror structură derivă din aceea a purinului



Xanthin

Theobromina sau
dimetilxanthinCafeina sau
trimetil xantina.

Xantina se găsește în toate țesăturile corpului animal.

Theobromina se găsește în boabele de cacao. Greu solubilă în apă.

Cafeina ori *Theina* constituie partea activă a boabelor de cafe și în ceai. Este destul de solubilă în apă.

Structurile de mai sus arată legăturile strânse care există între aceste substanțe, în ce privește structura chimică.

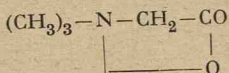
În cazuri patologice se depun săruri greu solubile ale acidului uric în articulații. De multe ori se recomandă ca tratament ape bogate în combinații de Litiu, de oarece uratul de Litiu este mai ușor solubil.

XV. AMINOACIZI.

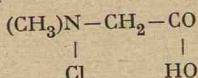
Lectură. — Sunt corpuri cari conțin atât funcțiunea de *amină*, cât și cea de acid. Se cunosc mulți aminoacizi. Cităm câțiva :

1) *acidul aminoacetic*, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Se mai numește *Glykokoll* ori *glycin*. I se mai spune *zahar de cleiu*, căci rezultă din fierberea cleiului, gelatinei, cu soluții diluate H_2SO_4 ori cu apă de barită, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Se mai extrage din *acidul hipuric*, un corp, care se găsește în urina cailor.

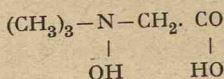
2) *Betaina*. Este un glicocol, în care 3 atomi de H au fost înlocuiți cu 3 grupe CH_3



Este o substanță foarte stabilă. Se produce din alipirea ac. monocloracetic la $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ și din acest punct de vedere ar putea fi considerată ca o amină quaternară

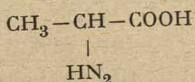


Prin separare de HCl corpul trece în betaină. Înlocuind Cl prin OH am avea baza quaternară

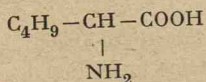


care prin separarea de apă dă *betaina*. Se găsește în sfeclă, beta vulgaris, și la fabricarea zaharului rămâne în *melasă*. Din aceasta se prepară *trimetilamina*. Pe vremuri se prepara CH_3Cl din clorhidratul de trimetilamină.

3) *Alanin* sau acidul α aminopropionic (2 aminopropanoic)



1) *Leucin acid* α amino isobutil acetic



5) *Asparagina*, care se găsește în embrionul leguminoaselor, în spargă etc.

6) *Tyrosina*. Apoi o serie foarte numeroase de alți aminoacizi. Foarte numeroși aminoacizi au fost obținuți din materiile albuminoide.

XV. MATERII PROTEICE ORI ALBUMINOIDE

Experiențe. — 1. Se dizolvă albuș de ou (care n'a fost încălzit) într'o cantitate de apă, de vr'o 5 ori mai mare. Se filtrează prin o pânză.

2. Se încălzește o porțiune de soluție. Se obține un precipitat alb; substanța din care el este format este albumina. Precipitarea solidului prin încălzire se numește coagulare (închegare). Când fierbem ouăle mai mult timp avem ouă răscapte. Acum albușul este coagulat, formând un corp solid, alb.

3. O porțiune de albumină solidă sau albuș de ou răscopt, se încălzește într'un tub închis. Se degajă gazuri. Cu hârtia de turnesol roșie se arată, că printre dânselle se găsește NH_3 . Cu hârtia cu acetat ori azotat de Pb se dovedește existența H_2S .

În albumină avem deci S și N. Se poate dovedi ușor că în albumină este și C.

O altă porțiune din albumină solidă precipitată prin încălzire este încălzită cu acizii tari, ori cu alcaline; ea se dizolvă.

4. Soluții de albumină sunt tratate cu sol. concentrate de săruri, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, SO_4Mg etc.; albumina este precipitată. Coagulare prin săruri.

5. Alcoolul precipită albumina din soluție.

6. Încălzind soluția de albumină cu HNO_3 conc. avem acum precipitat galbăn. Picături de HNO_3 pe piele, lasă pete galbene. Reacția Xantoproteică.

Materii albuminoide sau proteice.

Sub acest nume se înțeleg corpuri azotoase cari există în plante și animale, formând constituanții lor fundamentali. Ele se formează exclusiv în corpul vegetalelor și apoi trec în animale, odată cu hrana vegetală. Dacă facem abstracție de grăsimi și părțile minerale ale plantelor și animalelor, restul este format din materii proteice, absolut indispensabile pentru hrana omului și animalelor.

Materiile proteice sînt formate din cinci elemente, a căror cantități variază, la diferitele proteine între limitele arătate în tablou

C	50 — 55 %
H	6.5 — 7.3 %
N	15 — 17,6 %
O	19 — 24 %
S	0.3 — 2.4 %

Există o grupă de proteine, numite *nucleine*, cari conțin și P.

Soluțiile lor sunt optic active și anume *levogire*. La dialisă proteinele nu trec prin membrane: în soluții se găsesc deci în stare coloidală. Pondul lor molecular nu-i suficient cunoscut. La fierbere cu apa unele sunt precipitate; se zice că sufăr *coagulare* (închegare). Coagularea poate avea loc și sub influența alcoolului, acizilor, sărurilor.

Lectură. Clasificare. — Materiile albuminoide se împart în trei grupe principale: 1. Albuminoide propriu zise sau proteine. 2. Produse de transformare ale celor d'întâi. 3. Proteide.

Cităm la fiecare grupă subgrupele cu unii reprezentanți.

I. *Proteine sau materii albuminoide propriu zise.*

a) *albumine*: albumina din albușul de ou, din serum, din mușchi, din lapte;

b) *globuline*, în serum, plante, lapte;

c) *albuminoide cari se pot coagula* prin căldură, alcool sau unii fermenți: fibrinogen, miosin.

d) *keratine*, substanțele din unghii, coarne, păr, copite, pene;

e) *elastine*, țesuturi elastice.

f) *kollagene*, cleiu, gelatina, oseina și alte grupe, pe cari le lăsăm la o parte: *histone*, *protamine*.

II. *Produse de transformare a proteinelor.* Unele se fac cu ruperea moleculelor de albumină, cum sunt *peptonele*, albumosele; altele fără ruperea moleculelor: acid albumine, albuminate alcaline.

III. *Proteide.* Sunt albuminoide complicate, cari pot fi disfăcute în proteine și alte corpuri.

1. *Proteide cari conțin P*; avem

a) *Nucleoproteide*, combinații de proteină cu acid nucleinic.

b) *Nucleoalbumine*, cum este *caseina*, vitelina

c) *Cromoproteide*, Hemoglobina,

c) *Glycoproteide*, Combinații de proteine cu hidrați de carbon, cum sînt *Mucinele*.

Ni vom acupa de unele din albuminoidele citate mai sus.

Albuminele. — Se găsesc în albușul de ou, în lapte, serum, plante. Sunt solubile în apă. Au putut fi obținute sub forma de cristali: Se coagulează când soluția lor în apă o încălzim la 70° — 75° . Nu sunt precipitate prin săruri, ca ClNa , SO_4Mg , din soluțiile lor neutre.

Globuline. — Insoțesc de obicei albuminele. Sunt precipitate prin săruri; insolubile în apă. O globulină este *fibrinogenul* din plasma sangvină; când sângele curge ea trece în *fibrină* prin coagulare, determinînd astfel închegarea sîngelui.

Keratine. — Se găsesc numai în animale și anume în părțile osoase, în cartilagii, tendoane, epidermă, păr, pene, solzi, copite, coarne etc. Cu HNO_3 dau culoare galbenă.

Collagene. — Sînt albuminoidele cele mai rîspîndite. Ele formează partea principală a țesuturilor osoase, cartilagiilor, și țesuturilor de legătură. Prin fierbere cu apa ele trec în *Cleiu* ori *Gluten*. Cleiul curat constituie *gelatina*. Ea este întrebuintată la prepararea plăcilor fotografice, (cugelatino-bromură). *Cleiul de pește* este gelatina cea mai curată, obținută din membrana beșiceii înotătoare a peștilor.

Oseina. — Când tratăm oasele cu acid clorhidric, părțile minerale (fosfat, carbonat de Calciu) se dizolvă. Ceia ce rămîne constituie *Oseina*. Ea se găsește și în țesuturile pielii și cartilagiilor. *Oseina* fiartă mult timp cu apă se transformă în *gelatină*. De aceea, când fierbem în apă, în autoclave piele, tendoane, cartilagii etc. obținem *gelatina*.

Structura materiilor proteice. Analiza lor

Lectură. — S'au studiat produsele rezultate din distilarea uscată, topire cu KOH, oxidare, putrefacție. Natura produselor rezultate nu permitea să se tragă concluzii cu privire la structura materiilor proteice, de oarece, în afară de unele produse simple ca HCN, SH₂, H₂O, nitrile, NH₃, etc. rezultă în cea mai mare parte o masă amorfă, deosebită dela o experiență la alta și în care nu s'au putut identifica substanțele componente. Un mare progres s'a făcut, din acest punct de vedere, când *Schützenberger* a reușit să identifice numeroase substanțe rezultate din încălzirea la 200⁰ a materiilor albuminoide cu sol. Ba(OH)₂ în tuburi închise. Prin cristalizare s'au separat numeroase substanțe cristalizate, bine definite. Separându-le de Ba, s'a constatat că suma produselor obținute, bine cristalizate, era mai mare decât cantitatea de albumină, luată în experiență. S'a tras atunci concluzia, că în încălzirea cu apa de barită moleculele de albumine sunt discompuse în urma intervenției apei, care s'a fixat la albumine, dînd naștere apoi la produsele de discompunere. Acțiunea apei ar fi deci în acest caz un fenomen de *hidroliză*, analog cu acel al discompunerii *disaccharidelor* și a *polisaccharidelor* sub acțiunea apei, în prezența acizilor, sau a saponificării esterurilor sub influența soluțiilor de acizi ori baze.

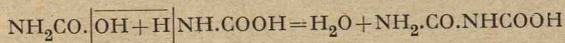
S'au putut isola o serie de *amino-acizi*, *leucin*, *Tyrosina* etc. Lucrările lui *Schützenberger* au condus la concluzia că aminoacizii sînt corpurile din *înlănțuirea căroră* cu eliminare de apă rezultă albuminele, în acelaș fel cum din monose rezultă poliose.

Metoda însă nu conducea la cunoașterea *cantitativă* necesară a acestor aminoacizi. Problema fu rezolvată, din punct de vedere cantitativ, de *Emil Fischer*. În loc de cristalizare fractionată, *Fischer* introduce metoda hidrolizei prin fierbere cu HCl conc. ori 25% H₂SO₄ și transformarea aminoacizilor în esteruri, a căror separare o face prin distilare în vid. După saponificarea esterurilor s'au putut obține aminoacizii liberi. Prin metoda lui *Fischer* s'au putut identifica numeroși *ami-*

noacizi, constituenți ai materiilor albuminoide. Așa Glycocol, alanin, leucin, acid glutaminic, asparaginic, Tyrosin, etc. și alte produse numeroase.

Structura albuminelor. Sinteza.

Înlănțuirea aminoacizilor pentru a forma compuși mai complicați se face prin separare de apă între $-\text{COOH}$ al unui acid și NH_2 a celuiilalt. Așa din 2 molecule de glycocol am avea



Corpul astfel obținut și în care avem două grupe de glycocol este numit *glycilglicin*.

Emil Fischer a reușit să prepare lanțuri de aminoacizi, cari constituie corpuri cu proprietăți ca ale unor materii albuminoide. Corpurile astfel obținute de dânsul fură numite *polipeptide*.

Polipeptidul cel mai complicat preparat de *Fischer* conține 18 aminoacizi, înlănțuiți, prin eliminare de apă, așa cum s'a arătat mai sus.

Cercetările întreprinse în numeroase laboratorii de cătră alți chimiști au arătat că organismele sunt în stare, ca dintr'un amestec de aminoacizi, să sintetizeze albumine. Hrănind în adevăr animale cu amestecuri de aminoacizi aceste animale au continuat să trăească. Metodele sintetice în organisme sunt total deosebite de acelea extrem de grele, executate, în laboratorii.

În urma acestor lucrări s'a obținut o idee mai exactă despre schimbările ce au loc cu materiile proteice introduse ca hrană în organisme. Sub acțiunea sucului gastric acid și al unui catalizator din acest suc (*pepsina*), albuminoide sînt parțial hidrolizate, dând naștere la albuminoide cu mai puțini aminoacizi, numite *peptone*, solubile în suc gastric. Hidroliza peptonelor este complectată în intestine sub acțiunea altor substanțe catalizatoare, ca *Trypsina* pancreatică, etc. Aminoacizii trecuți în sânge sunt duși în diferitele țesături, unde sunt sintetizate albuminele corespunzătoare acelor țesături. Din cercetări s'a mai putut desprinde rezultatul, că în diferitele proteine se înlănțuesc maximum 20 de aminoacizi.

Această constatare a permis să se scoată și altă încheere.

Fie $A_1 A_2 A_3 \dots A_{20}$

cei 20 de acizi, cari prin înlănțuirea *peptică* (adică cu eliminare de apă între COOH a unui acid și NH_2 al altuia dau un *polipeptid*, adică o *proteină*.

Șirul acestor aminoacizi diferiți poate să fie cel indicat

$A_1 A_2 \dots A_{20}$

Dar putem avea și $A_2 A_1 \dots A_{20}$, etc.

Vom căpăta atâtea polipeptide cu acești 20 de aminoacizi câte

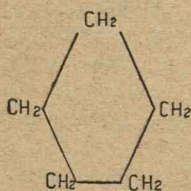
schimbări (permutări) vom putea face între acești 20 de aminoacizi. Calculul matematic arată că s'ar putea obține

$$2 \times 3 \times 4 \times 5 \dots \times 19 \times 20 = 2,3 \times 10^{18} \text{ isomere,}$$

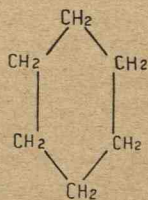
adică 2,3 milioane de bilioane sau 2,3 *trilioane* de izomere. Dar numărul acestor isomere crește și prin faptul isomerelor sterice, căci mulți aminoacizi au C asimetric. Numărul isomerelor posibile este deci așa de mare, încât am putea să ne închipuim că fiecare ființă viețuitoare are *albumina sa proprie*. „Infinita diversitate de forme a naturii organizate, poate fi căutată în isomeria moleculelor proteinelor”.

XVI. COMBINAȚII CICLICE ȘI ACICLICE.

Am cunoscut o serie de hidrocarburi, *Olefinele*, cari aveau formula generală C_nH_{2n} și prezentau o *legătură dublă* între atomii de Carbon din molecula lor. Așa erau *etilenul* (eten C_2H_4), *Propilenul* (propen C_3H_6), *butilene* (C_4H_8 , *butene*) *pentene* (C_5H_{10}), *Hexene* (C_6H_{12}) etc. Principala lor proprietate era de a *adiționa* Cl_2, I_2, HCl etc. Isomere cu pentenele avem substanțe C_5H_{10} la cari proprietatea de adițiune este *redușă* sau chiar *dispare*. Pentru structura lor s'a admis atunci *lanț închis* de atomi de carbon. Unui asemenea lanț închis i se zice *ciclu*. Așa avem



Cliclopentan ori
pentametilen



ciclohexan ori
hexametilen

În aceste combinații apare grupa metilenică CH_2 , de cinci ori în *pentametilen* și de 6 ori în *hexametilen*. Există și alte hidrocarburi de felul acesta. Ele se numesc în

genere *cicloparafine*. În petrolul din Caucaș se găsesc *naftenele*, cari aparțin acestei grupe. Ele sunt insolubile în H_2SO_4 , pe când *olefinele* C_nH_{2n} se dizolvă, adăugând H_2SO_4 cu care formează acizi *alkilsulfurici*. se găsesc combinații de felul acesta și în unele plante.

În *pentan* $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ și *penten* $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ avem *lanțuri deschise* de atomi de Carbon, pe când în *cicloparafine* avem *lanțuri închise* ori *cicluri* de atomi de Carbon. Combinațiile cu *lanț închis de atomi* se numesc combinații *ciclice*, cele cu *lanț deschis* se numesc *aciclice*.

În combinațiile ciclice inelele pot fi formate numai din atomi de Carbon; combinațiile atunci se numesc *carbociclice*. Când pe lângă atomi de Carbon intervin în lanțuri și alți atomi, cum sunt N, O, S, etc. combinațiile se numesc *heterociclice*.

La rândul lor combinațiile ciclice cuprind două grupe :
a) cea formată din *polimetilene* C_nH_{2n} (pentameten, hexameten, etc.) sau derivatele lor; ele formează grupa combinațiilor *aliciclice*;

b) Combinațiile cari au la bază *benzolul* ori *benzenul*; ele constituie *seria benzenică*. Fiindcă printre dânsese se găsesc numeroase substanțe cu miros plăcut, extrase din plante, s'a dat combinațiilor benzenice și numele de combinații aromatice. Ni vom ocupa de combinațiile *aromatice* ori *benzenice*, în capitolul următor.

Combinațiile aciclice studiate, cuprind și materiile grase. De aceea în Chimie s'a dat numele de *seria grasă* la combinațiile aciclice. Benzenul și derivații benzenului constituie *Seria aromatică*.

Începem studiul seriei aromatice (sau al combinațiilor aromatice) cu *benzolul* ori *benzenul*, care se găsește în gudronul obținut din distilarea cărbunilor de pământ.

XVII. DISTILAREA USCATA A HUILEI

Supunând lemnul la distilare uscată se obțin ca produse *mangalul* (solid), gudron cu o pătură apoasă *acidă* (licid) și gaz de luminat. Din distilarea uscată a huilei obținem de asemenea produse solide (coacs, cărbune de retortă), licide (gudron și apă amoniacală) și gaz de luminat. In gaz avem mult Hidrogen, Metan, etc. dar și H_2S , CNH și $CNSH$. De aceia gazul de luminat este purificat, fiind trecut prin camere în cari se găsește așa numita *masă a lui Laming*, formată din țărițe de lemn, sulfat feros și var. La aer se formează Fe_2O_3 . Acesta reține HCN , $HCNS$, SH_2 , etc. Când masa a pierdut din activitate, este scoasă la aer : aici prin oxidare se reformează Fe_2O_3 și se pune în libertate S. Masa aceasta *desulfurantă* devenită inactivă servește ca material din care se extrage S, ferocianură de K, etc.

Gazul de luminat purificat prezintă cam următoarea compoziție $H(40-50\%)$, $CH_4(30-35\%)$, $CO(8-12\%)$, $CO_2(2-3\frac{1}{2}\%)$, $N_2(4-7\%)$. El mai conține *etilen* (4%) și *benzol*. In ultimul timp *benzolul* este extras din gaz de oarece, cum vom vedea, este punctul de plecare pentru prepararea a numeroși și foarte importanți compuși.

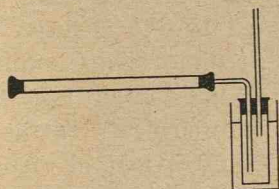
Gazul de luminat este condus prin țevii, la extremitatea cărora sunt *lămpile*, în care el este ars. Aceste lămpi au forme foarte variate. Multe din ele sunt făcute din porțelană. Flacăra gazului poate fi *luminoasă*, când el are mult etilen, benzol. Când nu-i destul de luminoasă gazul este supus la o operație numită *carburare*. In acest scop gazul este trecut prin benzină ori peste naftalină încălzită ; acestea ard cu flacăra luminoasă și fiind antrenate de gaz, îi fac deci flacăra luminoasă. Alte ori la lămpi se adaugă sita *Auer*. In laboratoare gazul este ars în *becuri Bunsen*, *Teclu*, etc. El poate fi ars în gospodărie, în mașini de pregătit bucate, în mașini de călcat etc. In industrie servește pe de o parte la *încălzirea unor căldări*, a instrumentelor etc., iar pe de altă parte la punerea în mișcare de mici motoare, în industria mică. Cu gazul acesta pot fi alimentate și motoare cu explozie de circa 0.5—20 cai putere.

Experiență. — *Intr'un tub greu fusibil se pun bucăți de huilă de mărimea boabelor de fasole. La încălzire iau naștere produse, cari sunt*

răcite în cilindrul pus în apă, fig. 49 bis. În acest cilindru se condensează produse licide. La capătul tubului se aprinde gazul.

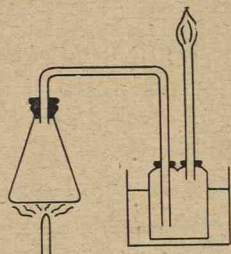
Încălzind huiă într'un tub închis, gazul degajat înegrește hârtia cu soluție de acetat ori asotat de plumb, din cauza hidrogenului sulfurat ce se găsește în gaz. Părțile gazoase degajate la urmă înalbăstresc hârtia de turnesol, (prezența NH_3),

În industrie se prepară și alte combustibile gazoase: așa gazul generator, gazul de apă, gazul amestecat etc.



Gaz de luminat
din huiă.

Fig. 49 bis.



Gaz de luminat din
tărățe de lemn.

XVIII. A. COMBINAȚII AROMATICE

Compoziția gudronului. — Multă vreme gudronul constituia un product fără valoare. În a doua jumătate a sec. 19 s'a arătat că din el se pot obține numeroase substanțe, din cari se fabricau medicamente, coloranți, explosibile.

Gudronul este product lcid, negru, de miros greu, obținut din distilarea cărbunilor de pământ fie în uzinele de gaz, fie în fabricile pentru *Coks*.

Distilarea la temp. joase și vid a huii, dă gudronul de rid care are numai *cicloparafine*. Acestea trecute printr'un tub cu cocs la roșu, dau gudron analog cu cel obținut în uzinele pentru gaz ori coks. Gudronul se formează deci în două faze: 1) formare de *cicloparafine* la temp. joase din părțile rășinoase ale cărbunilor și 2) formarea de gudron la temp. înaltă.

Gudronul este supus distilării. Se obțin din el 4 fracții:

1. Oloiuri ușoare, distilarea până la 180° , dens. 0,9—0,96.
2. Oloiurile cu acid carbolic 180° — 230° , dens. 1,01
3. Oloiuri grele, cu *Creosot* 230 — 270° , dens. 1,04.
4. Oloiuri cu antracen 270 — 350° , dens. 1,10.

Aceste fracții sunt licide. În căldări rămâne *smoala* din huiă.

Distilarea uscată a permis să se separe din gudron următoarele corpuri: Benzol (Benzen), C_6H_6 , Toluol ori Toluen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Naftalen (naftalina) C_{10}H_8 , Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Anilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Din gudronul din distilarea lemnului se extrage mult *Creosot*.

Un procent însemnat (50—55%) din gudron îl constituie *smoala*

întrebuințată la asfaltarea străzilor, la facerea *Asfaltlacului* pentru dat ferul și tabla de pe acoperișurile caselor, fabricarea de *brichete* din sfărămăturile de huilă, în sfârșit ca combustibil. Arderea necompletă a smoalei dă posibilitatea de a obține un cărbune pulberulent, un cărbune de fum, din care se fabrică cerneala de imprimerie, tușuri, obiecte de Cauciuc.

B. Benzolul ori Benzenul C_6H_6 .

Se arată ușor experimental că benzolul este ligid, de miros caracteristic, care se solidifică la $5^{\circ},5$ și ferbe la 80° . El disolvă grăsimile cauciucul, rîșinile. Este insolubil în apă. Arde cu flacără luminoasă și care dă mult fum. Se găsește în gazul de luminat, din care se poate extrage.

Experiențe. — Se arde benzol. Se dizolvă în el rîșini, etc. Se tratează benzol cu soluție de Br în acid acetic glacial: se constată că colorarea nu suferă schimbare. Benzolul prin diferite transformări, servește la fabricarea de coloranți.

Toluol (Toluen). Are structura $C_6H_5CH_3$. Apare ca homologul superior al benzolului, din care derivă prin înlocuirea unui H prin CH_3 . Este întrebuințat la fabricarea de coloranți, explosibile, Sacharină.

Naftalina $C_{10}H_8$. — Este corp solid, cristalizat în foiți strălucitoare, insolubile în apă. Se lopește la 81° și ferbe 218° . Se evaporază chiar la temperatura ordinară.

Experiența. — Se încălzește într'o prubetă câțiva cristali de naftalină. Se topește, apoi începe a ferbe. În părțile reci ale prubetei se depun prin sublimare cristali joliculari de naftalină.

Naftalina este întrebuințată ca mijloc de apărare contra moliilor. În tehnică este utilizată la prepararea de coloranți, în special *indigo*.

Antracenu $C_{14}H_{10}$ este solid, cristalizat în table. Servește la prepararea coloranților de *alizarină*.

Reacțiile chimice ale benzolului.

Benzolul dă loc la 2 serii de reacții: de substituție și de adițiune. Formula C_6H_6 , care arată că are mai puțin

H decât hidrocarburele din seria grasă C_nH_{2n+2} ori C_nH_{2n} arată că substanța este o hidrocarbură nesaturată.

1) *Producte de substituție.*

Derivații halogenați.—a) Acțiunea halogenelor. Clorul și Bromul în lumina difuză, și în prezența unor catalizatori, $FeCl_3$ ori $FeBr_3$ anhidre dizolvindu-se în Benzol îl atacă, dând produse de monosubstituție

$C_6H_6 + Cl_2 = HCl + C_6H_5Cl$ clorbenzol. Cu Bromul și $FeBr_3$ se formează C_6H_5Br brombenzol. Pentru preparare de iodbenzol se încălzește benzolul cu Iod și acid iodic în tuburi închise.

Se cunoaște și fluorbenzolul C_6H_5F .

În aceste combinații halogenii sunt puternic uniți în moleculă. Putem să le încălzim cu KOH, CNK, KSH NH_3 în soluții alcaline sau alcoolice, fără ca halogenul să intre în reacție. În aceleași condiții derivații halogenați ai hidrocarburelor grase intrau în reacție; halogenul era separat și înlocuit prin OH, CN, SH, NH_2 , etc. Avem deci o deosebire esențială între hidrocarburele grase și cele aromatice din acest punct de vedere.

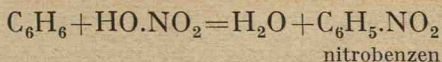
Derivații menționați mai sus, cari cuprind un singur halogen sunt derivați de monosubstituție.

Supunînd derivații de monosubstituție la acțiunea clorului în prezența $FeCl_3$, ori a Br în prezența $FeBr_3$ în condițiile de mai înainte, se obțin produse de *disubstituție* | $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_4Br_2$.

Este de accentuat faptul că avem 3 isomere de *diclorbenzen*, și trei de *dibrombenzen*; aceste isomere au fost numite *ortodiclorbenzen*, *metadiclorbenzen*, *paradiclorbenzen*. Tot așa avem trei isomere, *orto*, *meta* și *para* dibrombenzen.

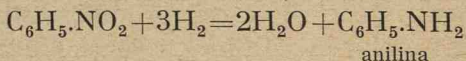
Se cunosc și isomere tricolorbenzene, tribrombenzene etc. cari se deosebesc prin alte numiri.

Derivații nitrici.—Pe cînd hidrocarburele grase sînt în genere rezistente la atacul acidului azotic, se constată că cele aromatice ca benzolul, Xylolul etc. sunt atacate de HNO_3 conc, cu formare de *derivați nitrici*.



În seria grasă derivații nitrici erau preparați pe altă cale: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{AgNO}_2 = \text{ClAg}\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$

Prin reducerea derivațiilor nitrici obținem amine și în seria aromatică, ca și în cea grasă.

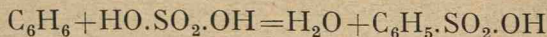


Nitrobenzenul $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$, ca și anilina constituie monoderivați prin substituție.

S'au putut obține și produși nitrici de disubstituție, *dinitrobenzene* $\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{NO}_2)_2$; acestea există iar în trei isomere orto, meta, para. În acești derivați azotul este fixat la Carbon.

Există și amine cu două grupe NH_2 ; și acum trei izomeri, orto, meta și para.

Derivați sulfonici.— Pe când, în seria grasă, hidrocarburele nu erau atacate de acid sulfuric, se constată că Benzolul este atacat cu formare de acid *benzen sulfonic*



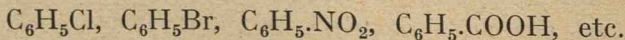
S este direct legat la carbon.

De asemenea în derivații disubstituați, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\cdot\text{OH})_2$ avem iarăși trei isomeri, orto, meta, para.

Cum se vede, între proprietățile hidrocarburelor grase și a celor aromatice sunt diferențe esențiale, cari au făcut pe chimiști să le studieze în grupe aparte, constituind seriile *grasă* și *aromatică*.

Cu această ocazie amintim că s'au putut obține derivați de substituție cu OH, CN, COOH, etc.

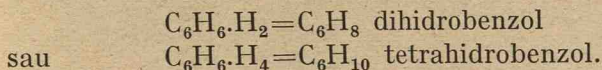
În derivații monosubstituați avem totdeauna grupa C_6H_5 numită *fenil*.



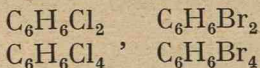
Există numai un corp derivat monosubstituat. Nu există isomere la derivații monosubstituați. Din contra derivații *disubstituați* de formula $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ unde X indică

un substituent (Cl, Br, NO₂etc.) se cunosc totdeauna în *trei isomere*, cărora li s'au dat numele de *orto*, *meta*, *para*.

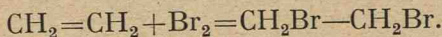
Produce de adițiune.—Se știe că HI este un reducător foarte prețuit, căci el cedează ușor H. Incălzind benzol cu HI se obține corpul C₆H₁₂, adică se adăunează 6 atomi de H. In alte condiții se poate obține produsul



Tot așa dacă Clorul și Bromul lucrează asupra benzolului în *lumina solară directă* se obțin produsele C₆H₆Cl₆ și C₆H₆Br₆. S'au putut prepara și derivați de adițiune



Adițiunea se face deci treptat sub forma a 2 atomi, sau 4 sau 6. La etilen aveam adiționare de 2 atomi, caracteristică unei legături duble



Proprietățile amintite mai sus se întâlnesc și la toluen, C₆H₅·CH₃, și la alte hidrocarburi, homoloage ale benzenului.

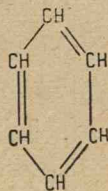
Avem un singur toluen C₆H₅·CH₃

Avem trei isomene *Xilene* C₆H₄(CH₃)₂, *orto*, *meta* și *para*. Aceste hidrocarburi apar astfel ca derivați de substituție.

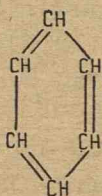
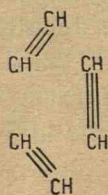
C. Structura benzenului.

In 1865 *August Kekule* ținând seamă de toate proprietățile arătate mai sus, precum și de altele cari n'au fost expuse, a dat *formula benzolului*, adică a arătat cum ar trebui să ne închipuim legătura dintre atomii de Carbon și dintre aceștia și cei de Hidrogen. *Kekule* a propus formula ciclică cu trei legături duble, în forma hexagonală,

Intre atomii de carbon ar fi alternativ legaturi duble și simple. Din cauza celor trei legături duble, s'a dat benzolului, în nomenclatura sistematică, numele de *ciclohexatrien*. Formula aceasta este în acord cu *sinteza benzolului*

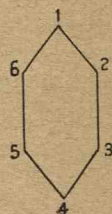


din acetilen. Incălzind acetilenul pînă la roș, Berthelot a obținut benzol. Este un fenomen de polimerizare.

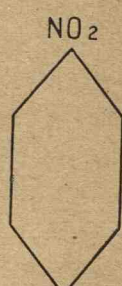
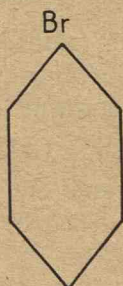
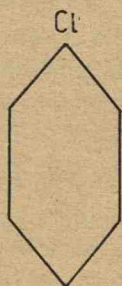


În această formulă atomii de hidrogen sunt legați la Carbon în acelaș fel. Acești atomi de H sunt deci egali în privința proprietăților. Din cauza aceasta avem un singur derivat de *monosubstituție* și nici nu se cunosc isomere la produsele de *monosubstituție*. S'a dis-

cutat mult în privința existenței celor 3 legături duble. Pentru formulele cari urmează vom reprezenta benzolul printr'un hexagon; la fiecare unghiur trebuie să ne închipuim că există câte o grupă CH; benzolul îl vom arăta deci prin o formulă, unde atomii de carbon sunt nume-
rotați.

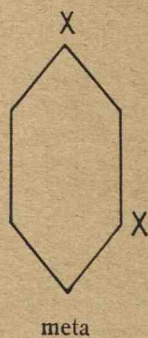
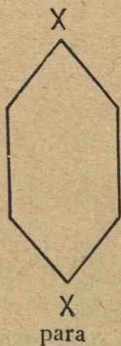


Derivați de monosubstituție avem :



Unde este substituentul, avem la un unghiur numai C, și nu CH, căci H a fost substituit.

Isomerele orto, meta și para la derivați de disubstituție sunt arătați de formulele

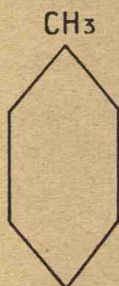
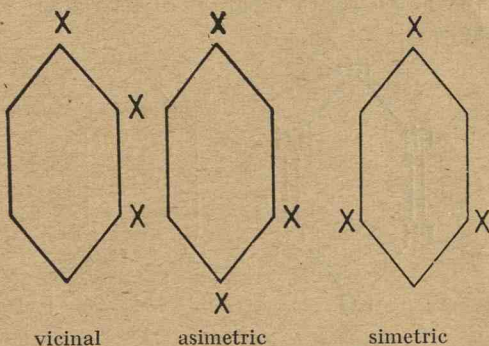


Derivați trisubstituați putem avea:

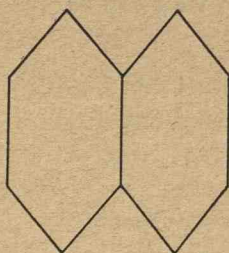
Această așezare hexagonală a atomilor de Carbon în benzen și derivații lui este acum dovedită și prin studiul cristalilor de benzo, grafit etc., cu ajutorul razelor X.

În lumina acestei structuri a benzo-

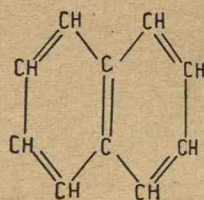
lului, dăm câteva structuri ale unor hidrocarburi citate mai înainte.



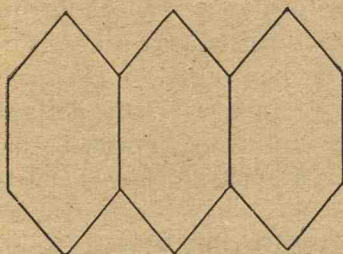
toluol



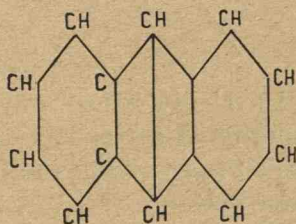
naftalină



naftalină

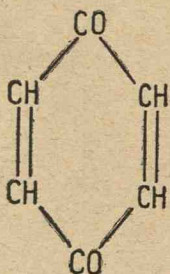


antracen

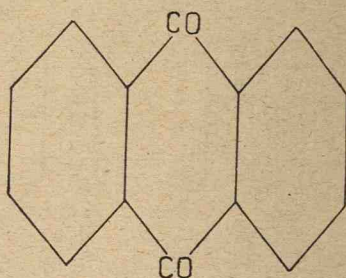


antracen

Din benzol derivă compusul cu două grupe carbonilice CO, numit chinonă.



chinona



antrachinon

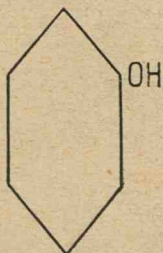
Între derivații antracenului avem un compus cu două grupe CO la hexagonul din mijloc;

Acest compus se numește antrachinon.

Derivați prin OH.

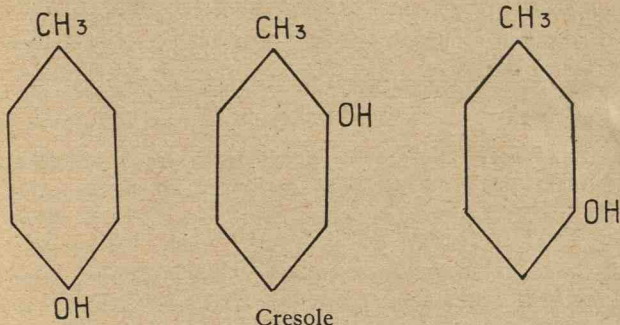
D. Fenole.

Experiențe. — O soluție de fenol înrosește slab hârtia de turnesol. Se dizolvă fenol în soluție de NaOH. Prin adăogare de acid HCl, H₂SO₄, ori la trecere de CO₂ fenolul se separă. Fenolul sau acidul fenic se găsește în gudron, în pătura mijlocie. Cristalizat. Se dizolvă greu în apă. Soluția saturată este numită acid carbolic. Este antiseptic. Se prepară în mari cantități fie din gudron, fie prin transformarea benzolului în fenol. Structura lui este cea a unui derivat oxidrilic al benzolului.



Un H din benzol este înlocuit prin OH. Ca derivat oxidrilic el corespunde alcoolelor din seria grasă. Totuși are alte proprietăți: reacționează acid, pe când alcoolele erau neutre.

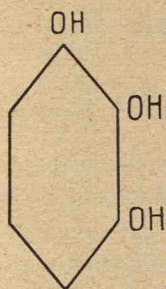
Din toluen avem trei derivați hidroxilici, numiți Cresole. Se găsesc în gudroane (de ulei ori de lemn).



Soluție de *cresole* și *sopon* servește sub numele de *Lysol* ca dezinfectant în locul acidului fenic.

Există *difenole*, rezultate prin înlocuirea a 2H din Benzol prin două grupe OH. Avem trei isomere $C_6H_4(OH)_2$; *ortodioxibenzenul* (pyrocatechina), *metadioxibenzenol* (Resorcina) și *paradioxibenzenol* (Hydrochinona). Hydrochinona este întrebuințată în fotografie, la *developare*.

Trioxibenzenolul vicinal, este numit *pirogalol* sau *acid pyrogalic*, $C_6H_3(OH)_3$



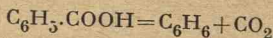
pirogalol

Experiență. — În 20 cmc. se pun 3 picături de sol. dil. $AgNO_3$ și tot atâtea de sol. KBr . Adăogând 2 — 3 cm. de soluție de hydrochinonă, careia i s'a adăugat ceva CO_2Na_2 , se observă că $AgBr$ coloidală este redusă în Ag metalic.†

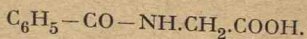
Alcoole aromatice. Aldehyde, acizi, aromatici.

Când introducerea de OH se face în radicalii alcoolici din homologii benzenului, avem adevărate *alcoole*. Așa din *toluen* $C_6H_5 \cdot CH_3$ avem $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, *alcoolul ben-zilic*. Prin oxidare trece în *aldehida benzoică* $C_6H_5 \cdot CHO$, care la rândul ei oxidată dă *acid benzoic* $C_6H_5 \cdot COOH$.

Acidul benzoic se găsește în rășină de *Benzoe*, *Smirna*, din care poate fi scos prin sublimare acidum benzoicum ex resina. Incălzit cu var dă *benzol* și CO_2



Ca acid dă naștere la o clorură acidă $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, clorura de *benzoi* cu glicocolul avem acidul *benzoilglicolic* sau *hippuric*



Acesta se găsește în urina cailor. Ferbând acidul *hipuric* cu acid HCl are loc hidroliza, care conduce la desfacerea moleculei în $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ și $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$. Se obține astfel acidum benzoicum ex urina. Benzoații au întrebuințări în medicină.

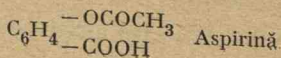
Acidul benzoic este cristalizat; greu solubil în apă rece.

Aldehida benzoică se găsește în esența de *migdale amare*, unde rezultă din hidroliza *amigdalinei* sub influența unui enzim, *enulsina*, din sâmburele de *migdale amare*. Odată cu aldehida benzoică se formează HCN și glucoză. Trecând curent de vapori de apă, aldehida și HCN sînt luați de vapoare. Condensarea dă aldehida sub formă de oleiu, iar în apă rămâne cea mai mare parte din HCN . Pătura apoasă formează *apa de migdale amare*, întrebuințată în medicină. Pătura oleioasă formată din aldehida benzoică și HCN 1.5-4% constituie esența de *migdale amare*.

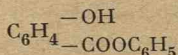
Benzoatul de sodiu este întrebuințat la conservarea de fructe și de marmelade.

Acid salicilic. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} -\text{OH} \\ -\text{COOH} \end{matrix}$. Există cei trei isomeri orto, meta, para. Acidul *ortooxifenil carbonic* sau *ortooxibenzoic* este acidul salicilic. Este greu solubil în apă. Prin încălzire puternică a unei cantități mici 0.5 gr. acid salicilic într'o prubetă se arată că se discompune în *fenol* (care rămâne în prubetă) și CO_2 , care tulbură apa de var. Se prepară tehnic din CO_2 și fenat de Na, prin încălzire în vas închis la 130° . Acidul este utilizat la conservarea alimentelor. Sub formă de salicilat de sodiu sau salicilat de metil se întrebuințează contra reumatismului articular.

Se cunoaște esterul acetic al acidului salicilic



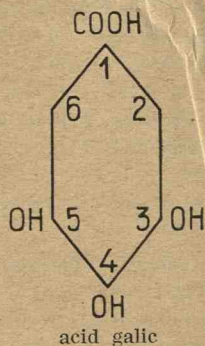
Salicilatul de fenil este medicamentul *Salol*



Fenolul, acidul salicilic etc. cu FeCl_3 dau colorare *violetă*, caracteristică caracterului fenolic.

Experiență. — Se fierb 2 gr. aspirin cu 10 cmc. din o soluție 10% NaOH. Saponificarea dă salicilat de Na și acetat de Sodiu. Se precipită din această soluție acid salicilic cu ceva sol. H_2SO_4 dil. Acidul solid este dizolvit în apă ferbinte; cu FeCl_3 dă culoarea violetă. Lichidul rezultat din filtrare încălzit cu alcool și H_2SO_4 conc. dă mirosul caracteristic de acetat de etil.

Acidul galic. — Este un acid *trioxi-benzoic*. Se găsește liber în ceaiul chinezesc. Cristalizează în ace fine solubile în apă.



Combinat cu dextrosa acidul galic formează corpul numit *tanin*. Acesta se găsește în nucușoare, cari cresc pe frunzele unui arbore *quercus infectoria*, când acestea sunt pișcate de o insectă *eyneps gallae tinctoriae*. Există în natură numeroase corpuri cari sub acțiunea acizilor diluați sau a unor enzime sufăr hidroliză, punând în libertate *glucoza* și alte corpuri. Asemenea corpuri se numesc *glucoside*.

Experiență. — Se fierb cu apă nucușoarele sfărâmate sau scoarță de stejar, ulm, castan ori brad fărâmată. Soluția dă cu Clorură ferică un precipitat fin divizat, colorat verde închis. În licoare este *tanin*.

În cantități mari se extrage taninul tratând pulbere de nuca galică (nucușoare) cu eter, care conține apă și alcool. Materiile se pun într'o *alonjă* fig. 50 prevăzută la partea inferioară cu un dop de fire de asbest. Lichidul se scurge picătură cu picătură în flaconul inferior unde formează 3 pături. Pătura inferioară sirupoasă conține *taninul*. Este corp pulberulent astringent. El precipită albumina și este precipitat de dânsa. De aceea se adaogă lapte la ceai;

prin precipitarea taninului de către albumina din lapte, dispăre și gustul neplăcut al ceaiului, când a stat mai mult în apă ferbinte. Cu pielea formează o materie care nu putrezește. Cu FeCl_3 dă precipitat negriu-verziu.

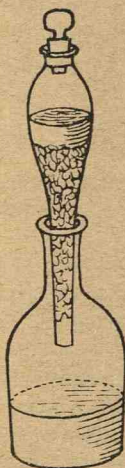


Fig. 50

Dacă fierbem tanin cu acizi diluați, el este hidrolizat și discompus în *glucosă* și *acid galic*; taninul este deci un *glucosid*. Soluția de tanin expusă la aer suferă *fermentare galică*, sub influența unor mucegaiuri, ca *penicillium glaucum*. Acestea secretează un enzim special *tanasa*, care transformă taninul în acid galic și glucoză. Aceasta din urmă suferă fermentarea așa încât în soluție rămâne numai *acidul galic*. În loc de fermentarea tanică și alcoolică, se poate fierbe pulbere de nucleu galică cu acid H_2SO_4 dil. După evaporare la uscare se extrage taninul cu alcool care ferbe. Acidul galic cristalizează. Încălzind acidul galic în autoclavă la 200^0 , pierde CO_2 și trece în *pyrogalol*.

Intrebuințări industriale.

Lectură. Tăbăcirea (dubirea) pieilor. — Pieile animale umede putrezesc ușor. Dacă le uscăm, ele se întăresc și devin sfârmicioase. Pentru a le feri de putrezire și a le pune în stare să rămână elastice și rezistente, sunt *preparate* prin tratare cu anumite substanțe. Această preparare constituie *tăbăcirea pieilor* sau *dubirea* lor. Substanța care servește la tăbăcit este *taninul*. Din cele trei păaturi, cari se găsesc suprapuse în piele numai cea din mijloc este potrivită pentru *tăbăcire*. De aceea se îndepărtează în prealabil celelalte două. Pentru tăbăcire se întrebuințează taninul din scoarța arborilor, în special *stejar*. Pieile curățite de păr și de păturile aderente inutile, se așează în gropi alternativ cu pulbere de coajă de stejar. Se udă și se lasă mai mult timp expuse astfel la acțiunea taninului. După grosimea pieii dubirea poate dura $1\frac{1}{2}$ —2 ani. Se poate reduce durata, tratând pieile cu extrase de tanin din lemn de *Quebracho*, plantă străină. În acest caz în câteva săptămâni operația este terminată. Durata se scurtează și mai mult prin curenți electrici.

Se poate face tăbăcirea și cu bicromat de potasiu. Se obține o piele bună și rezistentă la umezeală. După 8—10 zile de tratament, porii pieilor sunt complect tăbăciți. Se astupă apoi porii cu parafină. Tăbăcitul ține în total 20—25 de zile. La tratamentele de mai sus se supun pieile de oae, capre, vițel. Prin tratament cu tanin se obțin pieile numite *iuft*, *marochin*. Pentru pregătirea lor se mai făceau și tratamente suplimentare. Pielea întrebuințată la legatul cărților (frânzuzește i se spune *chagrin*) este piele de cal ori magar și este slab tăbăcită. *Pergamentul* este pregătit fără tăbăcire.

Pielea fină pentru mănuși este tăbăcită cu alun (piele de Suedia).

Cernea la

Experiențe. — 1. O soluție 2% de tanin dă cu sol. sulfat ferros o culoare slabă, care se închide din ce în ce, când liciul vine în contact cu aerul.

Din contra soluția de tanin cu sol. Fe Cl₃ dă imediat un precipitat negru, fin divizat. Dacă în ambele experiențe s'a adăogat la soluția de tanin, în prealabil, ceva HCl, nu au loc schimbări vizibile la tratarea cu soluțiile feroasă și ferică.

2. Se împrăștie pe hârtie soluția de tanin, care conține puțin acid clorhidric și sarea feroasă; de data asta se obține culoare închisă, care încetul cu încetul devine și mai închisă. Tratănd cu NH₃ gazos părțile udale, colorarea devine imediat neagră.

Se vede deci că a) taninul (ori acidul galic) cu sarea feroasă nu reacționează; cu sarea ferică dă precipitat negru, solubil în HCl. Dacă scriu pe hârtie cu soluția care are tanin, sare feroasă și puțin HCl, acidul este neutralizat de oxizii din hârtie (Al₂O₃), iar taninul poate reacționa acum cu sarea ferică formată din cea feroasă prin oxidare în aer. Neutralizând HCl cu NH₃ gazos, reacția are loc mai repede. Ca scrisul să apară pe hârtie, se adaogă și un colorant, (indigo). Fără colorant trăsăturile ar fi palide. Cu indigo ele sunt la început albastrii apoi se închid până ce ajung la negru. Adăogire de gumă arabică favorizează curgerea uniformă din peniță pe hârtie. Cerneala se prepară fie cu acid galic, fie cu tanin.

Iată o rețetă pentru prepararea cernelei din nuca galică. Se lasă să se facă infusiune din 1 Kgr. pulbere de nucă galică în 14 litr. de apă; se filtrează; la liciul clar se adaogă mai întâi 500 gr. gumă arabică, apoi o soluție de sulfat feros (500 gr. sulfat feros în două litri de apă). Se agită amestecul cu aer până ce ia o frumoasă culoare neagră.

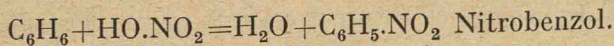
Alte ori se mai adaogă indigo și ceva acid sulfuric (foarte puțin; altfel el atacă penițele metalice).

E. Derivați nitrici.

Experiență. — Într'un pahar se pun 10 cmc, H₂SO₄ conc. și 10 cm HNO₃ conc. (dens. 1,4) se lasă să se răcească la temperatura camerei. Se lasă să curgă în acest amestec benzol în picături, agitând neconținut. Liciul este apoi încălzit 10 minute pe baie mariană, la 70°—80°; apoi este vărsat în apă rece. La fund se separă un liciu oleos, cu miros de mișdale amare.

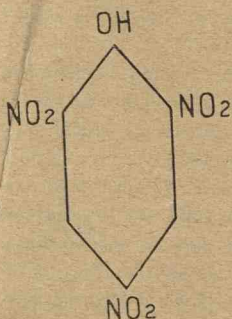
Se poate face experiența și într'o probetă, cu 2 cmc. H₂SO₄ conc., 2 cmc. HNO₃ conc. și un cmc. de benzol, turnat în picături în amestecul de acizi. După ce încălzim 5 minute vărsăm liciul în apă rece.

Sub influența acidului sulfuric, are loc următoarea reacție între HNO₃ și Benzol



Se obține un *derivat nitric*, *Nitrobenzolul*. Amestecul de H_2SO_4 și HNO_3 concentrați se numește amestic nitric și operarea *nitrare*. În seria grasă atacul hidrocarburilor cu HNO_3 , nu conducea, în genere, la un derivat nitric.

Nitrobenzolul este ligid gălbui otrăvitor; ferbe la 211° .



trinitrofenol

Este preparat în tehnică în cantități mari. Are miros de migdale amare. Cu dânsul se prepară *esența de Mirbane* întrebuințată în parfumerie.

Între alți derivați nitrici importanți, cităm :

1. *Trinitrofenol* (acid picric).

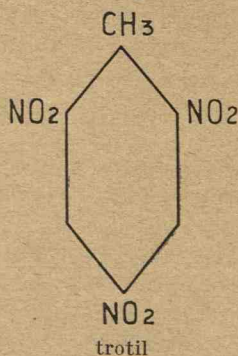
În cantitate mică se obține ușor punând într'un balonaș 2 gr. fenol, la cari se adaogă 15 cmc. HNO_3 (dens. 1,3), sub agitare continuă (sub nișă). La urmă se încălzește

la ferbere. Prin răcire se separă cristali aciculari galbeni de acid picric.

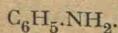
Încălzind acid picric uscat, el se aprinde și arde cu flacără fumegândă.

Cristalii de acid picric sunt otrăvitori, au gust amar; sunt solubili în apă. Fibrele animale se colorează în galben când sunt puse în soluții de acid picric. De aceea el este întrebuințat ca colorant. Acidul picric este explosibil. A fost întrebuințat la umplerea granatelor. Acum se întrebuințează mult în acest scop alt derivat nitric, *trinitrotoluenul*, numit și *trotit*.

Experiențe. — Într'o probetă se scutură o picătură de nitrobenzol cu 3—4 cmc. apă; se adaogă câteva bucățele de Zinc și apoi HCl conc. În timpul reacției ligidul se încălzește tare. Ca să nu fiarbă este răcit cu apă. Când mirosul de nitrobenzol a dispărut, se adaogă sol. conc. NaOH, până la reacție puternic alcalină. La început se separă $Zn(OH)_2$ care se dizolvă în exces de NaOH. În acelaș timp se separă sub formă de picături mici un ligid cu miros caracteristic; acesta este anilina



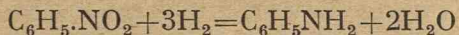
trotit



Dacă ferbem puternic soluția și ținem la gura probetei o bucată

de hârtie înmueată în HCl, se constată că hârtia (preparată din lemn, hârtia de jurnal) se îngălbenește.

A avut loc reacția



care conduce la anilină. Este o reducere a nitrobenzolului. Anilina este lăcid încolor, care se colorează în aer și la lumină în negru; este otrăvitoare; are miros caracteristic. În apă se dizolvă puțin. Scuturând într'o prubetă câteva picături de anilină cu apă se constată că apa n'are reacție alcalină.

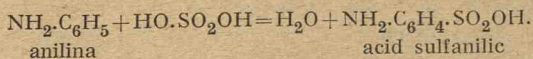
Experiență. — *Intr'o prubetă se adăogă puțin HCl conc. peste câteva picături de anilină. Se obține o masă solidă, albă, de colhidrat de anilină, C₆H₅·NH₂·HCl. Substanța albă este solubilă în apă. Adăogând la soluție KOH, anilina se separă sub formă de picături oleioase.*

Cu acizii anilina formează săruri.

În tecnică se prepară reducând nitrobenzolul cu fer și HCl. Din ea se fabrică coloranți.

Experiență. — *Intr'un balon se pun 10 emc. H₂SO₄ conc.; se adăogă puțin câte puțin, scuturând neconținut 3 gr. anilină. Se încălzește amestecul pe bae de năsip la 200⁰, până ce o probă din el diluată cu apă, nu mai separă anilină, acum adăogăm sol. NaOH. După răcire lăcidul se toarnă în apă; se separă cristali cari după filtrare sunt recristalizați din apă. Soluția lor în apă are reacție acidă. Prin neutralizarea cu NaOH avem sarea de Sodiu a acidului format. Acesta se numește acid sulfanilic.*

În dizolvirea anilinei în acid sulfuric, molecula s'a sulfonat.



Substanța este și amină și acid sulfonic, având grupele NH₂ și SO₂OH fixate direct la atomi de Carbon. Grupele NH₂ și SO₂OH sunt în poziția para. A rezultat acid sulfanilic.

Detaliile acestea sunt necesare la înțelegerea experiențelor din capitoul următor.

XIX. COLORANȚI ORGANICI.

A. Coloranți naturali.

Lectură. Istoric. — Până pe la mijlocul sec. al 19-lea se colorau ștofele, firele și fibrele numai cu coloranți vegetali ori animalii. Așa dintr' o scoică de forma unui șurub se extrăgea în antichitate o culoare roșă numită *purpură*, foarte apreciată.

Din *cochenille*, *Coccus Cacti*, insecte hemiptere originare din Mexic unde cresc pe o plantă *Cactus Nopal* se extrăgea un *roș-carmin*. Insecte asemănătoare cresc pe un stejar în regiunea mediteraneană. Arabii numeau colorantul *Kirmiz* (rom. cîrmîz, franc. Kermés). Barbatul are aripi, femeia este lată ca o molie. Se ucide femeia cu apă fierbinte și se usucă la soare. Din ea se extrage *carminul* (*cîrmîz*). Dizolvând 6,2 gr. roș-carmin în 15 gr. amoniac, adoăgând gumă arabică și 50 gr. apă se obține cerneală roșă. Cu carmin se colorează bomboanele, se fac farduri.

Din vegetaale. — *Indigo* se extrage din *Indigo tinctoria*, *Isatis tinctoria*, din *Polygonum tinctorium*. In suncul plantei este un glucosid, numit *indican*, combinație de zahar cu albastru de indigo. Prin fermentare zaharul este distrus. In acest scop plantele înflorite sunt puse în apă lăstate la fermentare și apoi expuse la aer. Se strânge corpul albastru format; acesta este trecut sub formă de bucăți și dat în comerț sub numele de *indigo*.

Experiență. — *Intr'un balon se pun 3 părți pulbere fină de indigo, 6 părți var slins proaspăt, 4 părți sulfat feros, 400 părți apă. Se astupă balonul și se lasă să stea 24 de oare, scuturând des conținutul, pîn ce culoarea albastră dispare. Lăsând să stea se formează un depozit, iar deasupra avem o licoare limpede, gălbie, în care este indigoul. Lacidul este pus într'o cuvă. In el introducem fire ori țesături de bumbac, în, lână și le finem 15 minute, constatăm că lăsându-le la aer ele se colorează în albastru frumos sub acțiunea oxigenului din aer.*

2. Din surcele de lemn de *Campeche*, *bacan*, (*Haematoxylon campechianum*, Mexic) se obține un colorant care servește la colorarea lănei în negru. Fibrele nu se colorează direct, ci prin intermediarul mordanților. Extractul din lemn de *Campeche* cu sulfat feros dă o frumoasă cerneală neagră.

3. *Lacmus* ori *turnesol*. Se obține din lichenii *Rocella tinctoria*, originari din insulele Canare; acum sunt răspândiți și în alte țări. Culoarea este roșă în mediu acid și albastră în mediu alcalin.

Coloranți în roșu.

4. *Alizarina*. Extrasă din *garanță*, *Rubia tinctoria*. Planta crește salbatică în Caucaș și Asia. Din vremea lui Carol cel mare fu cultivată și în Europa. Coloarea obținută din ea este roșie. După ce s'a fabricat artificial, cultura garanței a dat îndărăț.

5. *Brasilina*, colorant în roșu; extras din arborele *Fernambuk*, *Caesalpinia echinata*, din Brasilia.

6. *Colori galbene*. Din *Reseda luteola*, *Serratula tinctoria*, *Genista tinctoria*, *Sarothamus vulgaris*, (Safran) *Crocus nativa*, *Daucus carota*, *Gentiana lutea*.

O culoare galbenă se scoate din *Curcuma longa*, care crește prin India. Din ea se face hârtia de *Curcuma*, reactiv pentru acid boric.

Colorile frumoase așa de variate ale florilor nu sunt cunoscute, precum nu cunoaștem nici condițiile de variare de nuanță ale lor. Ele sunt în cantități mici și puțin stabile; de aceea n'au putut fi extrase. Tot așa nu cunoaștem nici coloranții din fructe. În asimilarea plantelor joacă rol hotărâtor *clorofilul*, din părțile *verzi* ale plantelor, împreună cu lumina. Plantele fără *clorofil* nu asimilează.

Despre coloranți artificiali ne vom ocupa mai în urmă. Puțini din ei sunt minerali. Enorma majoritate sunt organici.

A. *Gorovei*, Meșteșugul boitului cu burueni.

T. *Pamfile* și M. *Lupescu*, Vol. XIV, Colecția Academiei române, *Cromatica română*, vol. intitulat „Din viața poporului român”.

B. *Vopsitoria*.

1. **Pregătirea materialului.** — Este nevoie de curățit materialul, animal sau vegetal, îndepărtând de pe dânsul colorile, grăsimile, rășinile etc.; astăzi operația se face aproape exclusiv prin tratare cu lapte de var și NaOH, și spalare suficientă. Fibrele animale sunt apoi decolorate cu SO₂, apă oxigenată etc. iar cele vegetale cu soluție de clorură de var, care este îndepărtată prin spălare și centrifugare.

2. **Colorarea.** — La baza colorării sunt două procedee:

a) *Un proces mecanic*. Se produce în interiorul fibrelor corpul care trebuie s'o coloreze. În felul acesta se depun coloranții de Cromat de Plumb, albastru de Prusia, etc.

Experiențe. — 1. *Colorare în galben cu cromat de Plumb*. Se pune pânza de bumbac într'o soluție 5% de acetat de Plumb ferbinte și se ține 5—10 minute; pânza este apoi trecută repede prin apă de var și apoi este ținută 5—10 minute în soluție de bicromat de K, în timpul când soluția fierbe. Se prinde de pânză colorarea galbenă de CrO₄Pb.

2. Se pun fire de bumbac în soluție de alun jeric, apoi se store și se pun în soluție de fero-cianură de K. Coloarea albastră este stabilă, nu se duce prin fierbere. Se formează albastru de Prusia.

3. Colorarea lînei cu $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ și anilină. Se dizolvă 1 parte H_2SO_4 conc. și 2—3 părți $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ în 250 cmc. apă, firele de lână se pun în soluție; se adaugă câteva picături de anilină și se colorează, încălzind la fierbere.

b) *Procese chimice.* Cele mai deseori se produce o combinație insolubilă a colorantului cu unele părți constitutive din fibră. Aceasta extrage din soluția sa colorantul; concentrarea acestuia scade. Natura procesului este încă discutată.

Mordanți. Fibrele supuse colorării prezintă diferite proprietăți, față de colorant. Fibrele animale fixază direct colorantul. Celuloza din fibrele vegetale se colorează cele mai de multe ori numai după o pregătire prealabilă: tratare cu oxidanți, vapori ori mordanți; acești din urmă se depun pe fibră și numai prin intermediarul lor se fixază colorantul. În vopsitoria românească tratarea cu mordant se numea *împietrire*.

Experiență. — Se pune pânza de bumbac în soluție de Tanin 1% rece, apoi prin sol. 1% de emetic stibic (tartrat de K și stibil SbO). Pânza este pusă apoi în soluție diluată de fucsină la 50^0 — 60^0 . Colorarea roșă este foarte stabilă, ea nu se spală nici prin apă care fierbe. Taninul, emeticul constituie în acest caz mordanții. Dacă încercăm vopsirea fără mordant, se obține o colorare care dispare prin spălare.

Lâna se colorează direct, fără mordant.

Stabilitatea culorii atârână nu numai de fibră, ci și de colorant.

Coloranții cari se prind direct de fibre (indigo, fucsina), se numesc *substantivi*. Coloranții cari se prind numai prin intermediarul mordanților se numesc *adjectivi*. Colorile în cazul al doilea sunt stabile. Mordantul poate modifica colorarea.

Experiență. — Cu un penson lat se fac pe o pânză, câte o trăsătură lată (bandă) din următoarele soluții: o sare de fer, alta de sare de Crom, alta de sare de Aluminiu, alta sare de Stanin. Se usuacă totul. Se udă pânza și se trece apoi prin bae fierbinte de alizarină. Aspectul diferit al colorilor, arată influența mordantului.

În cele de mai înainte am arătat că servesc ca mordanți: tanin, emetic Stibic, săruri de Fer, Al, Sn.

În expunerile precedente am trecut pânza ori stofa prin soluții pentru a o colora. Uneori colorantul se depunea direct pe fibre; vom vedea însă că alteori substanța din soluție (care însă nu-i colorant) se depune pe fibre și apoi pe acestea suferă transformarea în colorant.

În ambele cazuri trecem stofa, pânza, așa ori fibrele printr'o *bae lîcidă*. Prin bae se trece și pânza cu mordant.

În procedeul de aplicare a colorantului, prin apăsare, procedeul de imprimare, se prepară întâi o pastă din colorant, cleiu de amidon ori gumă. Acest liciu cleios este luat de cilindri de Cupru cari îl depun pe suprafața altor cilindri de Cupru, pe cari sunt gravate diferite desemnuri. Adânciturile din gravuri se umplu cu colorant și cilindrul gravat prin apăsare îl imprimă pe pânză. Alte ori se imprimă pe pânză numai mordantul, cu ajutorul acestor cilindri; pânza este trecută apoi prin baa de colorant. Alte ori cilindrii imprimă amestecul de mordant și colorant și pânza este trecută apoi prin bae de vapori.

Experiență de imprimare de colori. — Cu pulbere de acetat de plumb și gumă arabică și prin adăogare de puțină apă se face o pastă groasă, cu care facem semne pe o pânză de humbac cu ajutorul șabloanelor, cari servesc la însemnatul lenjurilor. Se colorează pânza în soluție ferbinte 5% $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ timp de 5—10 minute.

Pentru a avea figuri albastre imprimate pe pânză, se utilizează o pastă formată din sulfat feric și gumă; Se trece apoi pânza cu figuri prin Ferocianură de K.

C. Coloranți organici artificiali.

Înainte de războiul mondial se cunoșteau vr'o 11000 de tipuri în fabricile din Germania. Ni mărginim să arătăm numai câteva grupe de coloranți.

1) Coloranți azoici.

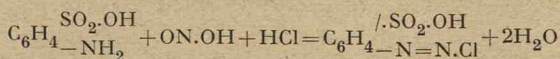
Experiență. — Se suspendă 2 gr. de pulbere de acid sulfanilic în 20 cmc. de apă și se adăogă patru picături de acid clorhidric conc. Se lasă să curgă în liciu o soluție de azotit de Sodiu (1 gr. azotit în 10 cmc. apă); în tot timpul se agită și se răcește liciul. Se lasă amestecul să stea 10 minute, după care se adăogă succesiv 2 gr. de dimetilanilină (agitând neconținut) dizolvită în puțin acid acetic, căruia i s'a adăogal o picătură de acid clorhidric. Se obține o masă groasă colorată violet. Cu aceasta facem următoarele încercări :

a) Cu o porțiune de colorant facem o soluție diluată; cu această soluție ferbinte se colorează lâna și mătasea (fibre animale) în galben auriu.

b) Dacă neutralizăm o parte din masa groasă cu NaOH, se obține sarea de Na a colorantului; ea este colorată în galben. Cu acizii se colorează în roșu.

În experiență de mai sus au avut loc următoarele reacții chimice.

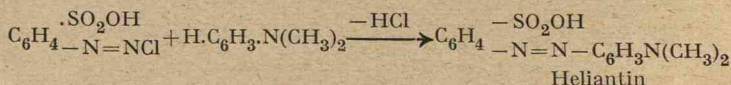
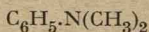
Din acid și azotit de Sodiu a rezultat acid azotos, care a transformat acidul sulfanilic într'o combinație diazoică



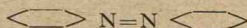
Combi-nația cari are grupa $-\text{N}=\text{N}-$ legată la Clor face parte din grupul combinațiilor diazoice. În cazul de mai sus a avut loc o diazotare. Avem Clorură a acidului diazo-sulfanilic. O combinație diazoică simplă o obținem din anilină cu NaNO_2 și HCl



Combi-nația diazoică a acidului sulfanilic a reacționat apoi cu dime-tilanilina
în modul următor



Se obține compusul care are grupa $-\text{N}=\text{N}-$ legată la două nuclee benzenice substituate. Compuși de forma aceasta

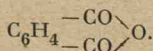


se numesc *azoici*. A rezultat astfel compusul azoic numit *Helianthin*. Sarea de Sodiu a heliantinei este galbănă și se numește *metilorange*. Soluția de Metilorange este colorată în roș de cătră acizi. Ea servește ca *indicator* pentru acizi și baze.

Se pot obține numeroși compuși *azoici* prin diazotare prealabilă; întrebuițând numeroase combinații. În felul acesta se cunosc peste 2000 de coloranți azoici, cari pot fi întrebuițați.

2) Coloranți din grupa acidului ftalic.

Leetură. — Acidul ftalic are structura $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{---COOH} \\ | \\ \text{---COOH} \end{matrix}$; cele două grupe COOH sunt în poziția *orto*, cea mai apropiată. De aceea se formează o *anhidridă ftalică*



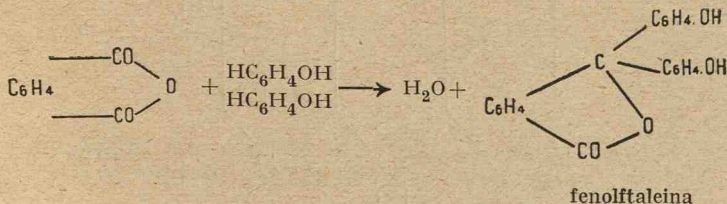
Experiențe.—a) Se încălzește câte 1 gr. de anhidridă ftalică și fenol cu ceva $ZnCl_2$ ori 3 picături H_2SO_4 conc, într'o probetă. După răcire substanța se solidifică. Ea dă cu alcalinele colorare roșie intensă. S'a produs fenolftaleina.

b) Se freacă într'o mică piuliță de porțelan 1 gr. Rezorcină, 1 gr. anhidridă ftalică și o bucătică de $ZnCl_2$ cât un bob de mazăre; amestecul este topit într'o probetă și lăcidul roș obținut se varsă într'o capsulă în care se găsește KOH diluat. Când turnăm din soluția aceasta porțiuni în apă multă, se obțin paturi cari dau o splendidă fluorescență verzie. În soluție avem fluoresceină.

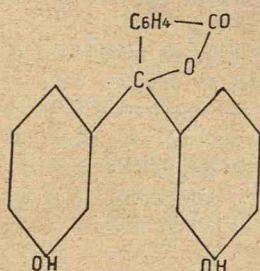
c) Fluoresceina udată cu alcool se colorează în roș, prin adăogare de picături de brom. Rezultă un colorant numit Eosină.

d) Se poate colora ușor lâna în soluții de fluoresceină ori de eosină.

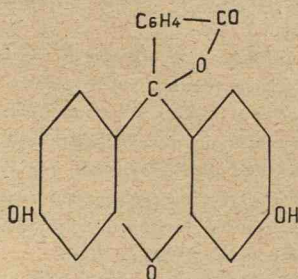
În experiența a) s'a produs fenolftaleina prin reacția chimică următoare.



Formula empirică a fenolftaleinei este $C_{20}H_{14}O_4$. Formula empirică a Fluoresceinei este $C_{20}H_{12}O_5 \cdot H_2O$; structurile lor ar fi



fenolftaleina



fluoresceina

Prin tratare cu Br se substituie 4H prin 4Br și sarea de K, de formula $C_{20}H_6O_5Br_2K_2$ este Eosina, colorant roș splendid. Eosina este deseori întrebuințată la facerea cernelei roșie.

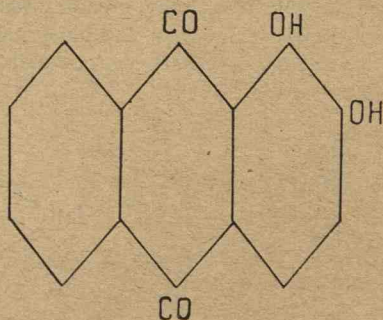
3. Alizarina

Este un *dioxiantrachinon*

Este colorantul din *garanță*, care era mult cultivată în Asia, în Germania și mai ales în sudul Franței: Structura colorantului fu fixată în 1868 de *Graebe* și *Liebermann*. Sinteza ei a urmat imediat. Este colorant *adjectiv*.

Experiență. — Se fierbe pânză de bumbac cu soluție de acetat de Aluminu (mordant); acesta se discompune în acid acetic și $Al(OH)_3$ care se depune pe fibre.

Baia de alizarină se prepară, suspendând 2 gr. alizarină în 100 cmc.



alizarina

apă și adăogând sol. NaOH, pîn ce colorantul s'a dizolvit, dând un ligid albastru-violet. Se adaogă acid acetic pînă ce licoarea este slab acidă și se fierbe pânza (cu mordant pe dânsa) pînă ce se colorează în roșu.

4. **Indigo.** — Se găsește în comerț sub formă de pulbere ori de bucăți cubice rezultate din alipirea granulelor de pulbere. Indigoul este insolubil în apă, acizi și alcaline. Pentru a-l întrebuița la coloare, îl trecem întâi în *alb de indigo* solubil, prin reducere cu pulbere de Zinc în prezența alcalinelor. Prin *baia* astfel preparată, numită *cuvă cu indigo*, trecem pânza, pe care o tragem pe cilindri; când pânza trece prin aer, albul de indigo este oxidat și transformat în indigo albastru. Colorantul se formează acum pe *fibră*.

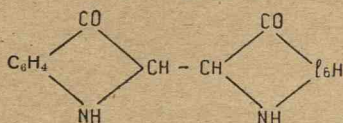
Experiență. — Se pune într'o *prubetă pulbere de indigo*, cât se poate lua pe un *vârj de cușit*; se adaogă tot atâta *var sfîns, pulbere de Zinc și 10 cmc. apa*. Ligidul galben-brun este filtrat. El are albul de indigo și *constitue cuva*.

O parte din ligid se scutură cu aer: se precipită indigo.

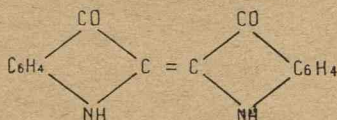
In altă parte de ligid se pun *fire de lână, ori pânză de bumbac* acelea după câțva timp sunt *scoase și lăsate la aer*: ele se colorează cu *încetul albastru*. Când am descris indigoul natural, am făcut *experiența*

reducând indigoul în alb de indigo, prin var și Sulfat feros. Reducerea indigoului insolubil în alb de indigo solubil se poate face și cu hidrosulfid de Sodiu, hiposulfid de Zinc.

Lectură. — Imprimarea indigoului direct pe pânză, se face, preparând un ligid din gumă, apă, CO_3Na_2 , glucosă și acid ortophenil propiolic nitrat și imprimând amestecul oleos pe pânză. Expunând apoi timp de 2 minute pânza la acțiunea vaporilor de apă de 100° , desemnul apare în albastru.

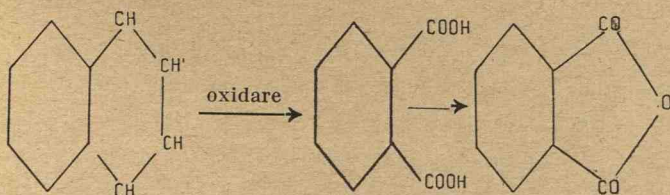


alb de indigo



Indigo.

Se prepară mari cantități de *Indigo* din naftalină. Aceasta prin oxidare dă acid ftalic orto, din care se prepară anhidrida ftalică.



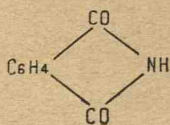
Naftalină

acid ftalic

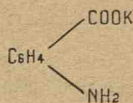
anhidrida ftalică.

Cu NH_3 anhidrida ftalică $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ este trecută în ftalimidă

Prin oxidare cu hipobromit de K trece în antranilat de K



ftalimidă



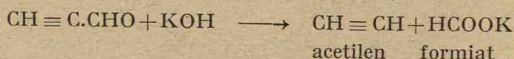
antranilat de K.

Incălzind acesta cu glicerină și exces de KOH la aer se obține indigo.

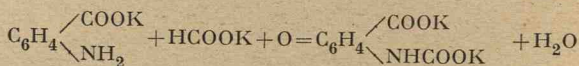
Reacțiile complicate le putem reda în felul următor : 1) din gliceriu prin încălzire rezultă, sub eliminare de apă, *acroleină*



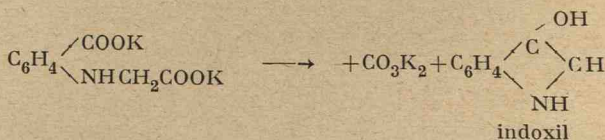
Prin oxidare în aer acroleina trece în altă aldehydă $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CHO}$
Aceasta în prezența KOH dă formiat



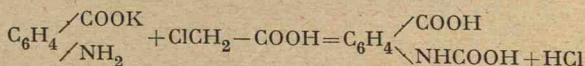
Antranilatul cu formiat și oxigen trece în alt corp



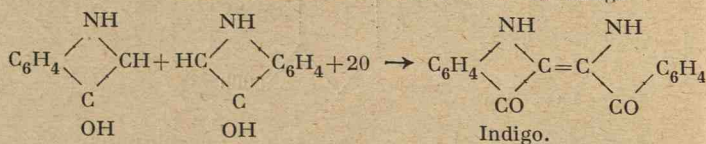
Încălzire cu KOH dă



Prin alt procedeu se obține sarea de mai sus :

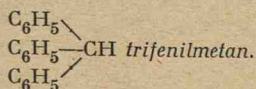


Indoxilul în soluție alcalină este oxidat de aer în indigo

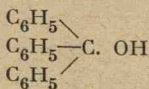


5. Coloranți din trifenilmetan sau Coloranți din gudron, (Colori de anilină).

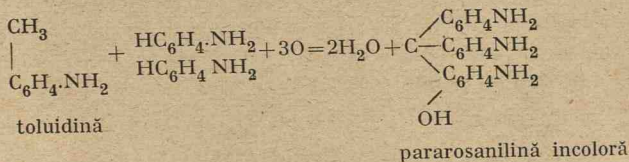
Introducând în CH_4 trei grupe fenil C_6H_5 se obține corpul



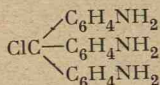
Derivatul cu OH numit *trifenil carbinol* are structura



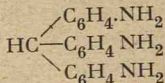
Oxidind amestecuri de anilină (2 mol) și toluidină (1 mol) se obțin derivați cu NH_2 ai *trifenil-metanului*, anume baza *triamidotrifetil metan* carbinol numit *pararosanilină*



Cu acizii baza dă săruri colorate în roș. Așa cu HCl avem :

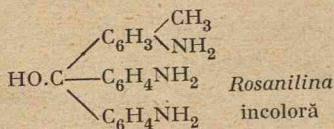


Alcalinele pun baza în libertate. Reducere cu pulbere de Zn și HCl trece baza în *paraleucanilin*

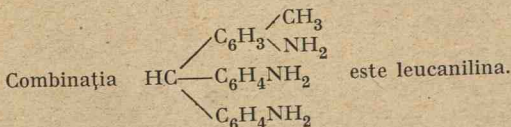


Aceasta prin oxidare trece în *pararosanilină*.

Dacă se oxidează un amestec de anilină, ortotoluidină și paratoluidină luate câte o mol. gr. se obține baza cu OH



Ca oxidant se întrebuița mai înainte As_2O_3 , acum *nitrobenzol*.



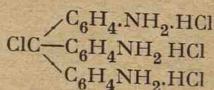
Clorhidratul format din o mol. de rosanilină și una de HCl se numește *fucsina*, corp solid, format din cristali strălucitori, verzii. În apă se dizolvă dând culoare roșie. Prin introducerea de grupe metilice se obțin alți numeroși coloranți.

Experiențe. — 1) Într-o probetă uscată se încălzesc câteva picături (cam 1cmc.) de anilină comercială (care conține și toluidină), cu 0.5 gr.

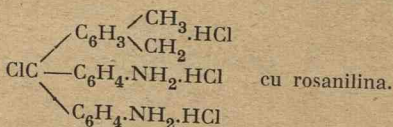
sublimat corosiv HgCl_2 , la flacără mică. Clorura mercurică dă clor, care oxidează amesticul. Se toarnă licidul în apă slab acidulată cu HCl . Se obține soluție intensiv roșă de *fucusină*.

a) O parte din soluție este tratată cu HCl conc. Licidul își schimbă culoarea în galben, căci acum avem sarea de Rosanilină cu 3HCl . Turnând din nou soluția, în apă reapare culoarea roșie.

În soluția cu HCl conc. s'au format

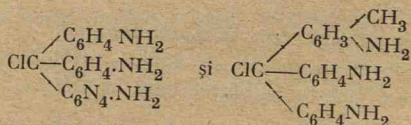


din pararosanilină și

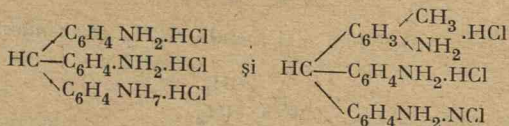


b) O altă parte din soluția de *fucusină* este tratată cu NH_3 ori KOH în exces. Bazele, pararosanilină și rosanilină, sunt puse în libertate. Soluția devine încoloră, căci bazele sunt incolore.

În această soluție avem clorhidrații



c) O a treia porțiune a soluției de *fucusină* este redusă la rece cu pulbere de Zinc și KCl . Rezultă bazele paraleucanilină și leucanilină, combinate cu câte trei molecule de HCl , formând săruri incolore



2. Soluțiile de *fucusină* în alcool diluat ori apă pot servi la colorare de lână ori mătase, prin încălzire.

3. Fire de lână imbibate cu săruri de anilină puse în soluții ferbinți de bicromat de K acidulate se colorează în negru-verde.

Lectură. D. Istorie. — Din cele mai vechi timpuri oamenii au utilizat coloranți pentru a-și face haine frumoase, sau la colorarea de vase de argilă ori a locuințelor, templelor. Corpurile cu cari colorau erau ori de origine minerală ori vegetală. Chinezii, Indienii, Egiptenii cunoșteau

arta de a colora țesăturile. În India se *imprimau* culori cu forme de lemn. De către Fenicieni se obținea culoarea *purpură* din scoici; procedeul fu utilizat și de Romani. În timpul romanilor se colora roșu cu *cirmîz*, purpuriu (violet-roșu) cu purpura din scoici, negru cu nucșoare, brun cu coaje de nuc, roșu cu garanță, galben cu colorantul din *genista tinctoria* (franț., *genet*). După descoperirea Americii s'au introdus o mulțime de alți coloranți) extrași din cochenille, fragmente de diferite lemne, (lemnșoare). Către sfârșitul sec. 15 oamenii au început extragerea de indigo și de alizarină (din garanță); s'a început și cultivarea în Europa a garanței, adusă din Asia. Prin 1700 se descopere albastru de Prusia în Berlin; este prima culoare artificială.

Pe la sfârșitul veacului al 18-lea în urma plantărilor în mare a bumbacului în America, acesta este importat în Europa în mari cantități și din America, pe când mai înainte el era adus mai mult din India. O dată cu aceste schimbări se întemeiază filaturile de bumbac, întâi în Anglia, apoi în Franța. O dată cu această dezvoltare a industriei bumbacului, ia o mare dezvoltare și imprimarea de culori pe pânze de bumbac (pânzele acestea colorate constituiau citul).

Pe la mijlocul sec. 19 se discopăr coloranții artificiali, fabricați din produsele obținute din gudron. Prin 1845 *August Wilhelm Hofmann* (trăia pe atunci în Anglia) descopere Benzolul în gudron și studiază mai bine anilină. Pe atunci distilarea huilei se făcea în Anglia pe o scară întinsă, pentru obținerea de gaz de luminat și de Coks. Industria coloranților din gudron s'a dezvoltat întâi natural în Anglia. Descoperirea de coloranți artificiali urmează apoi cu o reperiune uimitoare: 1856 fu descoperită *Mauveina* (dela franț., *mauve*) de către *Perkin* asistentul lui Hofmann; în 1859 *Verguin* prepară în 1859 în Lyon *fucsina*. În 1869 *Graebe* și *Liebermann* (Berlin) sintetizează *alizerina* și *Adolf von Bayer* (elev de-a lui Kekule) sintetiză *indigoul* (1887).

Cătră sfârșitul sec. 19 în Germania se dezvoltă o industrie a coloranților artificiali, așa cum lumea nu ș'a închipuit-o, prin colaborarea dintre laborator și tehnică. O dată cu aceasta are loc și o mare dezvoltare a fabricării de produse chimice în aceeași țară.

Prima consecință a fost, că coloranții industriali au înlocuit în mare măsură pe cei naturali. Cultivarea *garanței* încetează. Coloranții artificiali sunt mult mai efți. Pe când în 1895 o tonă de *indigo* costa 12.000 Mărci, prețul scăzu în 1905 la 6000 Mărci, prețul produsului artificial. Pe când India exporta în 1895 indigo pentru 70 milioane Mărci, în 1905 exporta numai pentru 8 milioane. Importul de indigo în Germania era în 1896 de 20,7 milioane mărci, se constată că în 1913 țara aceasta exporta indigo pentru 53 milioane. În momentul de față Germania exportă indigo pentru circa 80 milioane de Renten-

mark. Fabricarea de coloranți artificiali cere fabrici bine instalate și întreținute. Costul de producere este deci foarte ridicat. Pentru o fabrică de indigou s'au cheltuit 18 milioane Mărci. Numai fabrici mari pot suporta asemenea cheltueli.

Iată o tabelă din care se vede mersul importului și exportului de indigo din Germania.

<i>Import</i>				<i>Export</i>			
1895	1795	tone,	22.000.000 Mărci	658	tone,	8	milion.M.
1905	197	„	1.200.000 Mărci	11.200	„	26	„ „
1928	300	„	0.8 milioane Mărci	12.000	„	32	„ „

În momentul de față India *importă* indigo.

Înainte de războiu industria germană producea $\frac{3}{4}$ din coloranții din gudron, în valoare de 300 milioane Mărci

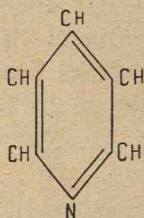
În marile fabrici se preparau pe atunci vr'o 11000 de tipuri de coloranți. Una din marile fabrici era „Badische Anilin und Soda Fabrik”. După războiu fabricile s'au unit pentru a putea face față la noile împrejurări. În 1927 în fabricile societății I. G. Farbenindustrie (Asociația marilor fabrici ale Germaniei) erau ocupați 88.000 presoare; în fabrica de amoniac *Leuna* dela *Merseburg* erau 21.900 persoane la cari mai trebuie adăogat numărul de 4800 de lucrători pentru construcții. Universitățile și politecnicele germane dau numeroși chimiști, bine pregătiți, cari sunt *cercetători* și *conducători* ai fabricelor de coloranți din gudron. Rezultatele obținute în fabrici, au influență asupra lucrărilor de laborator, pe cari ele le ajută, dând imbold la noi cercetări. Există cum vedem o strânsă legătură între cercetarea științifică (laborator) și tehnică în ce privește domeniul chimic. Această strânsă legătură însă este generală, acolo unde ea se poate face. Ea s'a realizat în toate statele de cultură mare și de civilizație ridicată. Colaborarea între laborator și tehnică se întâlnește în Anglia, Franța, Italia, America, Germania. Fabricile au laboratoare, utilizează oameni de știință. În întrecerea aceasta a popoarelor către o civilizație mai ridicată, țara noastră nu poate rămânea mai în urmă.

Este nevoie de o organizare mai științifică a fabricelor, de o dezvoltare cât mai intensă a Universităților și politecniceilor, cari trebuiesc prevăzute cu laboratoare și material din belșug.

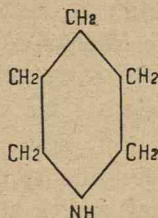
XX. COMBINAȚII HETEROCICLICE.

În lanțurile închise intră și alți atomi, în afară de cei de C. Cităm două combinații formate din C, H și N.

Piridina. — C_5H_5N . Structura ei este

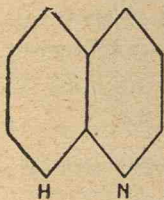


piridina



piperidina

Se găsește în gudron. Se mai găsește într'un oloiu greu mirositor, obținut prin distilarea uscată a oaselor din cari nu s'au extras grăsimile. Oloiul brut astfel obținut este rectificat și din productul obținut, oloiul animal Dippel, se extrage pirdidina. Adăunează 6H și trece în piperidină. Este bază tare. Cum se vede piridina poate fi considerată ca benzol în care o grupă trivalentă CH a fost înlocuită cu un atom N. Din piridină se obțin numeroase derivate, analoage cu acelea obținute din benzol. Piridina este întrebuintată la denaturarea alcoolului. Piperidina se găsește în piper, combinată ca alt corp.



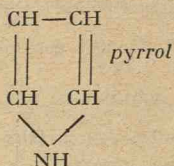
chinolina

Chinoleina ori Chinolina. — C_9H_7N . Se găsește în gudronul din Huilă, precum și în oloiul de oase. Este ligid incolor, de miros neplăcut structura Chinolinei este ca a naftalinei, în care un grup CH este înlocuit cu N

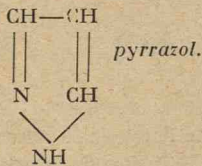
Prin înlocuire de H prin OH, CH_3, NH_2 etc., se obțin derivați atât din piridină cât și din chinolina. Chinolina este bază puternică.

Se produce și în distilarea cu alcaline a chininei, cinconinei etc., corpuri cari fac parte din grupa alcaloizilor naturali de cari avem să ne ocupăm imediat.

Mai amintim



pyrrol



pyrrazol.

A. Alcaloizi.—*Plomaine.*

Sub denumirea aceasta se înțeleg numeroase substanțe de natură *bazică*, de pond molecular înalt și structură complicată, produse de plante. Cu acizii dau săruri, ca și *alcalinele*: de aici numele de *alcaloizi*; li se mai spune și *baze vegetale*. Alcaloizii și sărurile lor sunt otrăvuri violente; cu câteva miligrame se poate provoca moartea animalelor mici, câni, etc.; acțiunea lor fiziologică este uneori utilizată în medicină.

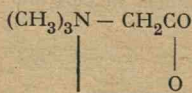
Cei mai mulți alcaloizi sunt cristalizați; alții sunt la temperatura ordinară licizi (Nicotina, Coniina).

Ca antidot în cazuri de otrăvire cu alcaloizi, se recomandă deseori ceaiul tare, care prin taninul din el precipită alcaloidul.

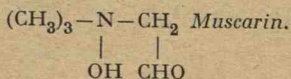
Pentru extragerea lor din plante se întrebuintează cele mai de multe ori apa acidulată, cu care se tratează plantele tăiate în bucăți mici, puse într'un vas în formă de pâlnie (leică), în a cărui tub se pune dop de lână de sticlă, vată, așa ca prin el să curgă liciul ușor.

Lectură. — Cităm câțiva alcaloizi; La unii se cunoaște structura chimică, la alții încă nu.

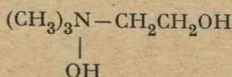
1. Baze strâns legate de combinațiile grase (alifatic), ca *metilamina*, *Cholină*, *Betaina*, *Muscarin*



betaina, anhidridă a acidului oxitrimetilglicocolic



Este alhida acidului de mai sus. Foarte otrăvitoare. Se găsește în ciuperci, agaricus muscarius.



Cholin. Este alcoolul corespunzător alhidei și acidului de mai sus.

CH_3HN_2 . Metilamina; se găsește în plante, *Mercurialis perennis*.

Lectură. 2. Derivate din piridină, Piperina, Coniina.

Din cucută: Conicina, Cicutina ori Coniina. Coniina este ligidă. Se găsește în *Conium maculatum*. Foarte otrăvitoare. Formula $C_8H_{17}N$. Este propilpiperidină.

Din tutun. Nicotina, din frunzele și semințele de tutun. Este oleioasă, incoloră; foarte otrăvitoare. Formula $C_{10}H_{14}N_2$. Ea are un nucleu de piridină și unul de pyrrol metilat.

Lectură. Alcaloizi cu inel de piperidină și pyrrolidină.

Din mătrăgună. Atropina din *Atropa belladonna*, mătrăgună, de structură chimică cunoscută.

Din coca. Cocaina. In frunzele de *Coca* (*Erythroxylon Coca*).

Produce anestezie locală, în locul unde este injectată. În locul cocainei este întrebuințat acum ca anesthetic mult *Novocaina*, care înlătură durerile. Ca mijloc de combatere a boalei somnului este *Germanina*.

Din mac. Din suc uscat al capselor de mac, suc numit *Opium*, s'au extras numeroși alcaloizi, ca *Morfina*, întrebuințată ca somnifer și ca alinătoare a durerilor. I se cunoaște structura. *Metilmorfina* este *codeina*.

Din arborele de Chinină. În coaja arborelui *cinchona* se găsesc vr'o 24 alcaloizi, din cari importantă este *Chinina*. Este întrebuințată contra febrei (febrifug) și ca mijloc de a combate malariala. Este derivat al chinolinei. I se cunoaște structura.

Din nuca vomica. În nuca vomica este stricnina. Tot din planta aceasta s'au extras și alți alcaloizi; cităm încă *Brucina*, *Curara*. Brucina și stricnina, chiar în cantități mici determină contracția spasmodică a mușchilor; curarina este contra otrava lor. Stricnina în cantități mici este întrebuințat ca escitant al nervilor.

Curara, chiar în cantități mici, produce paralizie. Indienii din America de Nord (Pieile roși) otrăvesc cu *curara*, virfurile săgeților.

Ptomaine. Din putrezirea cărnii, brânzei etc. rezultă, între altele, numeroase substanțe extrem de otrăvitoare numite *ptomaine*. S'a putut fixa structura unora din ele: *Cadaverina* este pentametildiamina, $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$; putrescina, este $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ tetrametilendiamina.

Oloiuri eterice. Terpene.

Lectură. — Din plante prin acțiunea vaporilor de apă (sau alte mijloace) se extrag *licide oleioase*, mirositoare, de gust arzător, insolubile în apă, cari au fost numite *oloiuri eterice* ori *oloiuri esențiale*. Ele lasă,

ca și grăsimile, pată pe hârtie. La căldură pata oloiurilor eterice dispare, oloiul fiind *volatil*; cea de oloiuri grase nu dispare; de aceea se dă oloiurilor grase (untdelemn, etc.) și numele de *oloiuri fixe*, iar celor eterice numele de *oloiuri volatile*, *oloiuri eterice*, *esențe volatile*, *esențe vegetale*. Se obțin astfel de oloiuri eterice din coaja de portocală ori alte plante prin *stoarcere sub presiune*; se scot din flori, cum sunt florile de trandafir, prin distilare cu vapoare de apă; se extrag din frunzele de mentă, din fructe și semințe de *anison*, *chimion* etc. Intrebunțările acestor esențe vegetale, precum și relațiile chimice ale lor cu *Camfora*, *borneolul*, etc., au trezit interesul pentru cunoașterea structurii chimice a lor, care a fost în bună parte clarificată, în urma a numeroase cercetări, a căror rezultate principale le redăm pe scurt, ocupându-ne de terpene.

Terpene. Sub acest nume se înțeleg hidrocarburi de formulele C_5H_8 , $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, etc.

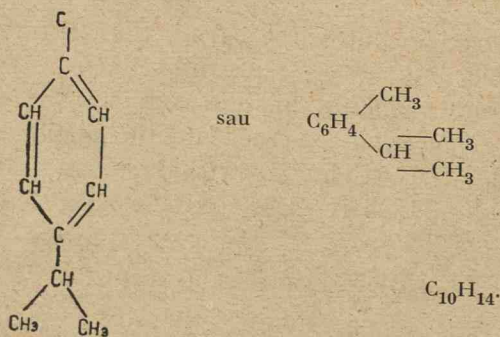
Terpenele de formula $C_{10}H_{16}$ sunt cele mai importante. Unele din ele adăuionează doi atomi de halogen sau o moleculă de HCl etc.; cităm *pinene*, *camfene* etc.

Alte terpene tot $C_{10}H_{16}$ adăuionează 4 atomi de halogen sau două molecule de acid halogenat; cităm: *limonen*, *dipenten*, etc.

Există combinații $C_{10}H_{18}$: *dihidropentene*, cum sînt *menthen*, *carvomenten*, etc.

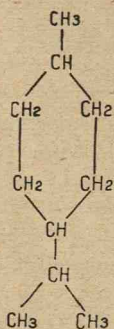
Homologul benzenului care are 10 atomi de Carbon este *cymolul* $C_{10}H_{14}$, care este metil-isopropil-benzen, cu grupele metil și isopropil $-\overset{\text{CH}}{\text{---}}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ în poziția *para*, formând catene laterale.

Structura lui este deci

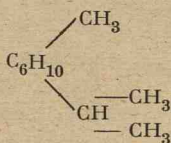


Cymol (Cymen)

Dihidrocymenul are formula $C_{10}H_{16}$. *Hexahidrocymenul*, $C_{10}H_{20}$. *Mentan*, ar avea structura

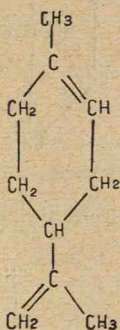


mentan

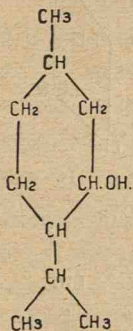


mentan

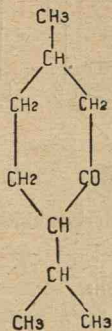
Nu se găsește în natură ; se găsesc însă numeroși derivați ai lui, *alcoole* și *celone*. Așa avem



limonen



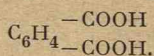
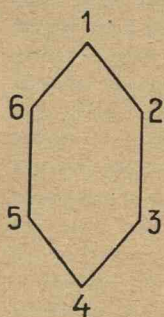
mentol



menton

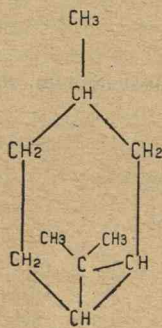
Sub formă de isomeri optici, *dextro* și *levo limonen*, compusul se găsește în esența de terbențină, cu care ne vom ocupa imediat. *Mentolul* formează partea principală din esența eterică din *mentă*. Din acest ulei eteric se obține prin răcire sub formă de cristali. Prin oxidare, grupa alcoolică secundară $-CH(OH)-$ trece, ca de obicei, în CO și se obține corpul numit *menton*. Și acesta se găsește în uleiul esențial din *mentă*.

În compuşii de mai sus avem un singur *inel*, cel benzenic. Oxidarea obtransformă, ca de obicei, catenele laterale, cari trec în COOH și se obține *acidul tereftalic* sau *paraftalic*, cu cele 2 grupe COOH în *para*

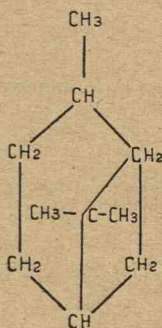


Există hidrocarburi însă, în cari grupa *isopropil*, nu este exterioră nucleului benzenic, cum era cazul la Mentan și derivații lui; grupa aceasta poate forma *punte* legând între dâșii atomii de carbon din nucleu. Avem 3 posibilități: punte între atomii de carbon numerotați cu 4,3 sau 2,4 sau 1,4.

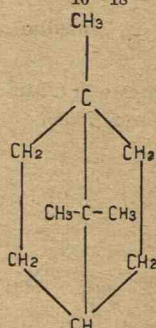
Rezultă următoarele trei hidrocarburi de formula $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$



Caran

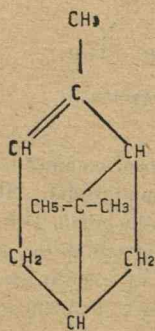
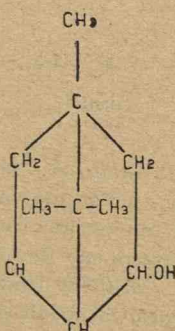


Pinan

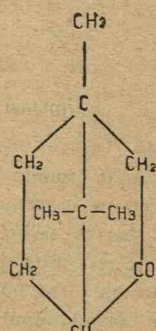


Camfan

Sunt câțiva derivați importanți ai acestor hidrocarburi. Cităm numai următorii:

Pinen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 

Borneol



Camfora

Pinen — Există două isomere, *dextro* și *levopinen*. Ele formează partea principală a *esenței de terebentină*. Adiționează HCl dând un compus, care are proprietățile camforei; acest compus a fost numit *camforă artificială*. Este cunoscut de multă vreme. Din structura de mai sus se vede că *borneolul* este un alcool secundar iar camfora o cetonă. Puntea formată cu unul din cei 3 atomi de C ai grupei isopropil, împarte, inelul benzenic așa, că se formează câte două cicluri, cum se vede din structurile de mai sus.

Camfora.— Se extrage din arborele *Laurus camfora* care crește în Japonia, China, insulele Sondei. Arborii tăeți bucățele sunt puși cu apă, într'un alambic, a cărui parte superioară conține pae. Prin încălzire camfora este antrenată de vaporii de apă și se condensează în pae. Este apoi sublimată. Pusă pe apă, evaporarea ei provoacă mișcări ale fragmentului de camforă, care este purtat în toate direcțiile.

Oloiuri eterice. Terebentină. Esența de terebentină. Rișini.

Oloiurile eterice sunt licide insolubile în apă; incolore ori colorate slab în galbăn; solubile în alcool, eter, benzină. Ard cu flacăra care dă fum.

Experiență. — 1. Intr'un balon se pun 20 gr semințe de Chimion sfărâmate și 150 cmc apă și se distilează până ce ligidul rămâne pe jumătate. Oloiul obținut în distilat plutește de-asupra și are un miros și gust special.

2. 20 gr. *terebentină* solidă (unt de brad) sunt puse cu circa 80 gr. apă într'un balon și se distilează pe o bae cu nisip, până ce au trecut la distilare cam $\frac{3}{4}$ din apă. Ligidul condensat formează două pături: una apoasă dedesupt și altă uleioasă de-asupra. Oloiul este numit *oloiu de terebentină*, sau *esență de terebentină*.

Restul ligid din balon turnat în apă rece depune un corp solid, constituind o *rășină*.

3. Pe hârtie se fac pete: a) cu grăsimi, oloiuri naturale etc. b) cu oloiuri eterice, ca cel de chimion, terebentină etc. Se constată că petele de grăsime rămân pe hârtie chiar dacă le încălzim, pe când cele de oloiuri eterice dispar, căci oloiurile aceste sunt *volatile*.

Oloiurile eterice se dizolvă în alcool. Asemenea disoluții constituie parfumurile, cum este apa de Colonia, etc.

Oliurile eterice lăsate la aer sunt oxidate : ligidul se îngroașe, până ce devine *solid*. Corpurile solide astfel formate se numesc *rîșini*.

Terebentina este produsul secretat de pini, brazi, când în coaja lor se fac incisiuni. Produsul viscos se întărește la aer și dă un corp solid albicios *terebentina*, cu miros plăcut de brad.

Trecând vapori de apă peste terebentină, se obține *oloiul eteric de terebentină*, cunoscut mai ales sub numele de *esență de terebentină*. În vas rămâne un corp solid, o *rîșină*, care poartă numele de *Colofoniu* ori *sacâz*. Terebentina din comerț este deci o soluție de sacâz în esența de terebentină.

Esența de terebentină are proprietăți deosebite după arborii din cari este obținută terebentina.

Din *pinus maritima*, care crește în sudul Franței se obține așa numita terebentină de Bordeaux. Esența obținută din ea este formată în cea mai mare parte din *pinen levogir*. Este levogiră. Fierbe, 155—158⁰.

Esența extrasă din terebentina americană (pin de Australia), este formată din *pinen dextrogir* (i se spune și *australen*). Fierbe la 184⁰.

Esența de terebentină arde cu flacără fumegândă. Sub acțiunea O din aer ea se oxidează.

Esența de terebentină este dizolvant prețios. Dizolvă S,P, materiile grase, cauciucul și rîșinele. Cu dânsa se prepară *lacuri*, *vernisi de esență*, apoi e întrebuințată în pictură și la dizolvirea rîșinilor.

Limonen dextrogir se găsește în esențele de portocale, lămii, bergamote.

Lectură. — Limonenele sunt foarte răspândite în diferite plante, fie izomeri optic activi, separați, fie amestecul lor numit *dipenten*.

Esențele ori oliurile eterice sunt amestecuri foarte complicate uneori. Așa esența din florile de portocal conține vr'o 18 constituanți. Totuși uneori chimiștii pot separa constituenții în stare de puritate. În aceste condiții uneori se pot urmări falsificările, cari constau în înlocuirea unor produse, cu altele mai eftine. Multe din esențele mirositoare au putut fi fabricate sintetic. Așa se fabrică sintetic *Vanilina* (produsul natural din Vanilie), *Cumarina* (produsul natural din esența de fân) și *Heliotropina*.

Rișinile. sunt substanțe amorfe, de culoare gălbie sau brună, mirosind de cele mai multe ori frumos; sunt solubile în oleiurile eterice, insolubile în apă. Din punct de vedere chimic ele au caracter acid. De aceea cu alcalinele dau săpunuri de rișini, solubile.

Se împart în rișini tari, balsamuri și rișini elastice.

I. *Balsamuri* sau *Rișini moi.* Cităm *terebentina*, formată din Colofoniu dizolvit în esență de terebentină.

Balsam de Canada, care are întrebuințări în Optică și la preparatele microscopice. Sunt licide groase, oleioase, cu miros plăcut. Sunt soluții de rișini tari în oleiuri eterice. Se obțin din tulpinile unor arbori (*Schellack*).

II. *Rășini tari.* Cităm *Colofoniu*. Apoi *gumilac* obținut din sucurile unor varietăți de Mimosa din India *Ficus indica* când planta e piscată de o insectă. Din gumilac se face ceara roșie. Mai cităm *rișina de Benjoin* (*Benzoe*), *Copal*. Soluții de rișini tari în alcool ori esență de terebentină constituie *lacurile* și servesc la vernisaj. Dând cu soluțiile acestea diferite suprafețe, după evaporare rămâne o peliculă solidă, lucie, numită lac sau *vernis*. Cu soluțiile în alcool se dau cu lac lemnele; cu esența de terebentină avem lac pentru metale.

O rășină fosilă din plantele cu frunze aciculare din terțiar este *chilimbarul*. (*Succin*, *ambra*). Se găsește în Germania, unde este exploatat. La noi în Jud. Buzău. Se găsește uneori în pământ, alte ori în apă; valurile aruncă de multe ori bucăți de chilimbar pe mal.

III. Rișini elastice.

Cauciucul.— Se găsește sub formă de picături mici în suc lăptos care curge din unii arbori tropicali (*Hevea*, *Ficus*, *Siphonia*), când se fac incisiuni în scoarța lor. Sucul este prins în vase prinse de scoarță.

Sucul este uscat prin încălzire, pe forme de lemn ori de argilă și dă astfel cauciucul. Un tratament mai modern, consistă în a trata acest suc cu acid acetic, care provoacă coagularea cauciucului; acesta este apoi trecut printre cilindri încălziți și dat în comerț sub formă de plăci subțiri. Acesta este cauciucul brut. Cauciucul este un amestec de hidrocarburi de formulele $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ în genere $(C_5H_8)_n$ unde n are valorile 2,3.

Experiențe. — Se tratează cauciucul brut cu Benzol ori cu benzină. El se umflă. Incălzind pe baie mariană sub refrigerent ascendent, cauciucul brut se dizolvă. Se poate dizolvi în eter de petrol, benzină, eter,

CS₂, Cloroform, esență de terebentină. Soluțiile acestea servesc la facere de stofe impermeabile pentru apă, la lipit bucăți de cauciuc, când se repară camerele de bicicletă ori automobile.

Cauciucul brut între 10—35° este flexibil și elastic. Peste 35° devine moale plastic putând lua orice formă. Răcit la 0° își pierde elasticitatea devenind dur, sfărâmicios.

Experiențe. 1. Cloroform căruia i-am abăogat Br. este decolorat de sol. de cauciuc cu benzol. 2. Se toarnă pe o tablă de sticlă, de mai multe ori soluție de cauciuc și se lasă să se evaporeze de fiecare dată. Se obține astfel o pătură de cauciuc. Se trece apoi placa de sticlă printr'o soluție 2% de clorură de sulf S₂Cl₂ în Sulfură de Carbon, se spală cu benzină și se lasă să se usuce. Cauciucul suferă în aceste condiții o transformare numită *vulcanizare*. Placa de cauciuc se desprinde acum ușor de pe sticlă Cauciucul este acum *vulcanizat*.

3. Incălzim cauciuc vulcanizat într'un tub închis. Vaporii rezultați înegresc hârtia cu sol. de azotat ori acetat de plumb. Acest cauciuc vulcanizat conține deci Sulf.

Cauciucul adăunează diferite corpuri, între altele și *sulf*. Tratând cauciuc cu sulf, el este în parte adăunat în parte absorbit de cauciuc. Cauciucul vulcanizat rezistă mai bine la reactivii chimici și la acțiunea aerului.

Când cauciucul are 7—10% sulf, el constituie cauciucul moale; acum își păstrează elasticitatea și la temperaturi joase. Din 1839, de când s'a făcut această descoperire a cauciucului vulcanizat, s'a creat o industrie a cauciucului.

Când cantitatea de Sulf încorporat ajunge la 30%, cauciucul devine *tare*; el se numește *ebonită*. Este un bun izolator pentru electricitate și are întrebuințări în mașinile electrice. Vulcanizarea se face: a) *la cald*. Se introduce cauciucul în Sulf topit. Alte ori se frământă cauciucul cu sulf, prin suluri cilindrice, la temperatura de 130°—140° în vapoase de apă.

b) *la răce*. Prin tratarea lui cu soluție de Sulf în Clorură de Sulf ori de clorură de Sulf S₂Cl₂ în sulfură de Carbon.

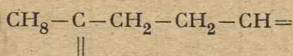
Dacă se adăogă oxizi (PbO, MgO) vulcanizarea este accelerată și dă produse de calitate suprioară, din punct de vedere fizic-mecanic. Adăogare de Sulfură de antimon dă cauciucul roșu. Cu cărbune de fum (50 părți la 100 părți cauciuc) se obține cauciuc negru, foarte rezistent la frecări.

Producția mondială de cauciuc brut era :

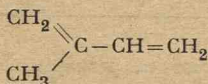
110.000	tone	în	1913
388.000	„	„	1923
700.000	„	„	1928

În cea mai mare parte, se atrage cauciuc în Ceilan, Indiile neerlandeze și Malaesia. Din 1909 s'a putut produce cauciuc sintetic din oloiurile mijlocii și cele grele din gudron. În Germania acest cauciuc sintetic a adus servicii reale. Prețul cauciucului fiind acum scăzut, fabricarea de cauciuc sintetic nu mai are rost.

Cercetările în laborator au arătat că în cauciuc ar fi un inel de vr'o 20 atomi de carbon. În aceste molecule se repetă regulat o grupă de cinci atomi de Carbon



Plecînd dela *isopren* C_5H_8 o hidrocarbură de structura



s'a putut sintetiza cauciucul. Sintetizarea reclamă însă cheltueli mari.

Gutaperea. — Este sucul uscat al arborelui *Inosandra gutta*, care crește în *Malacca* și *Borneo*. La 48° devine moale și-i putem da orice formă. Răcită păstrează forma. Din guttapercă se fac tipare pentru galvanoplastie, flacoane pentru acid fluorhidric, foi de gutaperca, pânze cu gutaperca, etc.

XXII. MATERII ALIMENTARE.

Lectură. — În organisme viața este însoțită de consumare de *materie*; în acelaș timp organismele cedază mediului înconjurător energie sub diferite forme, cum ar fi căldură, lucru mecanic etc. La acoperirea acestor pierderi de materie și energie precum și la desvoltarea organismelor servesc alimentele.

Alimentele omului cuprind, ca părți predominante :

1. Hidrați de Carbon sub formă de zaharuri ori polisaccharide.
2. Materii grase.
3. Materii albuminoide.
4. Substanțe minerale, în cari cuprindem și apa. Ele se iau din pâine, legume, carne, ouă, lapte, grăsimi etc. Tabloul următor dă oare-

cari indicații în privința constituenților din materie alimentară înscrise în prima coloană; numerile reprezintă *procente*, părți la 100.

	Hidrați de carbon 10/0	Grăsimi %	Sub- stanțe cari au azot	Cenușă	Apă	Celu- loză ne- digesti- bilă
Carne de porc grasă.	—	36	14	2	48	—
„ „ vită.	—	8	20	2	70	—
Pește	—	—	18	2	80	—
Ouă de găină.	—	12	12	2	74	—
lapte de vacă	5	3.5	3	1	87	—
Unt	0.5	82	0.5	2	15	—
Mazăre	52	1	24	3	14	6
Făină de grâu	74	1	11	1	12	1
Pîne	58	0.5	6	1	34	0.5
Cartofe.	21	—	2	2	73	2
Varză	6	0.2	2	2	88	2
Mere	11	—	0.5	2	86	1

Digestiunea alimentelor are ca problemă, separarea părților nedigestibile de cele digestibile; cele din urmă sunt transformate în substanțe cari pot fi absorbite de sânge și transportate în diferitele organe pentru sinteze, oxidări etc. Oxidările (arderile lente) cari au loc în organisme pun în libertate energie. Determinând deci căldurile de ardere ale alimentelor avem indicii în privința energiei pe care ele o cedează corpului.

Arderea unui gr. din diferitele materii dă naștere la următoarele cantități de căldură:

1 gr. grăsime dă 9.3 Calorii

1 „ hidrat de Carbon 4,1 kgr. cal.

Arderea materiilor albuminoide în organism conduce la *Uree*. Deaceia energia de ardere în organism este circa 4,1 Cal. mai mică decât căldura lor de ardere.

În organism unele din materiile alimentare fundamentale pot fi transformate în altele. Așa se pot produce grăsimi din hidrați de carbon. Tot așa la o alimentare cu hidrați de Carbon putem scobori cantitatea de albuminoide. Această scoborire însă trebuie să nu se facă decât până la o anumită limită, căci altfel întreaga economie a organismului este zdruncinată.

Lăsând la o parte cantitatea de alimente necesară creșterii corpului și înlocuirea substanțelor din corp consumate, putem calcula cari ali-

mente și în ce cantitate trebuie luate pentru producerea de Energie în corp. În adevăr alimentele sunt transformate prin oxidare în organism în CO_2 , apă și Uree.

Cercetări îndelungate au arătat că omul matur *când nu lucrează*, are nevoie de 30—35 Cal pentru fiecare Kgr. din greutatea corpului, pentru acțiunea inimii, a respirației etc.; *când lucrează* are nevoie de mai mult de 35 Cal. Un bărbat de 74 Kgr. *în stare de repaos*, are nevoie deci de circa 2400 Cal. S'a putut face dovada că pentru a avea această cantitate de energie este nevoie ca în alimetare să dăm corpului câte 1 gr. albumină pentru fiecare kgr. din corp; alimentația zilnică trebuie să conțină deci pentru un asemenea bărbat 74 gr. albumină cari prin ardere dau circa 297 Cal. Restul este acoperit prin Hidrați de Carbon și grăsimi.

O alimentare care să producă cele 2400 Cal trebuie să conțină

70 gr. albumină, cari dau	287 Cal
500 „ hidrați de Carbon	2050 „
50 „ grăsimi	465 „
Total	2802 Cal

Cantitatea de materii albuminoide arse în corp indicată mai sus este cea normală. Dacă în alimetare ar fi mai puțin de 1 gr. albumină, digerată și utilizată, pentru fiecare Kgr. de greutate a corpului, acesta ar suferi. Pentru copii cantitățile trebuie crescute cu 50 %, iar pentru bătrâni scăzute cu 25 %. Pentru muncă trebuie crescută rația alimentară zilnică. Calculul se face ușor, știind că un lucrător în timp de 8 ore face între 200.000—300.000 Kgr/m de lucru mecanic, ceiace face 470—700 Cal. Rația alimentară în acest caz este indicată în tabloul următor

		Energia Cal.	Albumină gr.	Grăsimi gr.	Hidrați de Carbon
Bărbat slab	{ repaos . .	1800	75	40	300—400
	{ lucrînd . .	2400	75	60	400—500
Bărbat pu- ternic	{ repaos . .	2400	105	50	400—500
	{ lucrînd . .	3000	122	75—100	400—500
Bărbat puternic lucrînd greu		4800	133	100—150	500—600

Utilizarea alimentelor în organism este condiționată și de alți factori. Este fapt stabilit că marinarii cari se hrănesc exclusiv cu conserve alimentare (carne și legume conservate) sufer de *Scorbut*. Indată ce la

alimentare se adaogă legume ori fructe proaspete, boala se vindecă ori nu se mai produce. Rachitismul copiilor, boala *beriberi* provocată de o alimentare bogată în orez decorticat, pelagra (în cazul alimentării mai mult cu porumb, cum este cazul la noi în țară) etc. sunt boale datorite unei alimentări defectuoase. Ele sunt cauzate de lipsa unor substanțe indispensabile la o alimentare normală. S'au dat acestor substanțe numele de *Vitamine*. Acțiunea lor se resimte, chiar când ele sunt în cantități mici. Ele se găsesc mai ales în legumele proaspete, în fructele proaspete, lapte, unt, etc. Lipsa de Vitamine se arată prin apariția de boli. Vitaminele au fost izolate. Ele sunt arătate cu literile A B C D E. Vitaminele sunt foarte sensibile la diferite acțiuni exterioare. Încălzirea îndelungată distruge pe unele, oxidarea pe altele, uscarea, afumarea pe altele, etc... Laptele *condensat* este mai sărac în vitamine, decât cel proaspăt; untul proaspăt este un aliment mai priincios decât *margarina*, care a pierdut din vitaminele din grăsimi când a fost supusă la operațiile necesare preparării ei.

Vitamina A favorizează creșterea și mărește rezistența la infecții. Este solubilă în grăsimi. Rezistă la căldură, dar e sensibilă la oxidare. Ea se găsește în plantele verzi, în spanac, varză, pătlăgele roșe, în fructe colorate (cireșe, căpșuni), în portocale etc. Se mai găsește în lapte, unt, sânge, gălbenuș de ou, scrumbie, untura de pește.

Absența vitaminei A produce o boală de ochi (*Xeroftalmia*) și înlesnește formarea de calcule urinare. În urma a numeroase studii i s'a atribuit și o formulă structurală.

Vitamina B. Cuprinde mai mulți compuși. Unul din ei *Vitamina B₁*, are acțiune Contra boalei *beri-beri*; altul *Vitamina B₂* este *antipelagrosă*. Aceste vitamine se găsesc în toate legumele, în fructe, carne, cartofi; în cantitate mare în drojdia de bere, gălbenuș, spanac, varză verde, morcovi. Nu se găsește în grăsimi, uleiuri. Absența vitaminelor *B*, dă *beri-beri*, respectiv pelagra; de asemenea provoacă schimbări în asimilarea hidraților de Carbon, dând multă glucoză în sânge. *Vitamina B₁* a fost izolată. Este cristalină solubilă în apă.

Vitamina C. Este antiscorbutică; solubilă în apă și alcool. Este sensibilă la căldură și uscare. Se găsește în legume crude, fructe, cartofe, ardei, portocale, lămâi, frași, pătlăgele roși.

Vitamina D. Antirachitică. Favorizează asimilarea Ca și creșterea oaselor. A fost izolată. Este cristalină: rezistă la încălzire. Se găsește în untura de pește, gălbenuș, scrumbie, ciuperci. Rezultă din acțiunea razelor ultraviolete asupra unei substanțe numită *ergosterina*, care însotește colessterina. Ergosterina se găsește în piele. Sub influența razelor solare ergosterina trece în *vitamina D*. De aceia se recomandă la rachitici băi de soare.

Vitamina E, puțin cunoscută. E foarte răspândită în natură și joacă

mare rol în funcțiunea reproducerei. Absența ei dă sterilitate la femei și degenerare a organelor sexuale la bărbați. În drojdia de bere, cartofi, ficat, rărunchi, lapte de vacă etc. se găsește și vitamina *H*, a cărei lipsă din alimentație ar da boli de piele.

Alte substanțe întrebuițate în alimentare.

Pe lângă alimentele arătate mai înainte, omul consumă și alte numeroase substanțe, de valoare nutritivă foarte redusă. Totuși acțiunea lor se resimte în diferite direcții.

1. Unele exercită acțiune asupra sistemului nervos și determină de multe ori o secreție abundentă de suc stomahal. Intre acestea cităm : *ceaiul, cafeaua, cacao*. În ceaiu și cafea substanța activă este cafeina ; în cacao este *teobromina* ; ea conține și materii albuminoase, și grase. Acțiunea de excitare a acestor substanțe este de scurtă durată.

Alătura de substanțele excitante trebuie puse *tutunul* și băuturile alcoolice.

În tutun este nicotina. În ardere o bună parte din nicotina volatilă trece în vapori ; în atmosfera fumătorilor există deci cantități importante de nicotină, împreună cu CO și CNH rezultate din ardere, toate otrăvitoare. Nicotina în special influențează în chip defavorabil inima și vasele sanguine.

În băuturile alcoolice substanța activă este alcoolul. În primul moment acesta are acțiune de excitare a bunei dispoziții a musculaturii și secreției stomahale. De multe ori el dă o senzație binefăcătoare de căldură.

Urmează apoi imediat o acțiune de deprimare, oboseală a spiritului și musculaturii. Puterea de muncă intelectuală ori fizică este scăzută. De aceea în sporturi este interzisă întrebuițarea băuturilor alcoolice. Alcoolul are acțiune stricătoare, în ce privește *creșterea* corpului la copii.

Chiar consumat în cantități mici dar regulat are acțiune stricătoare, cu atât mai mult când este consumat în cantitate mare, când produce *beția*. Multe boli ale organelor principale din corp se datoresc alcoolului : dilatarea ficatului, boli de rărunchi și ficat, îngrășarea inimii, zdruncinarea sistemului nervos. De multe ori reduce cu totul faza de reflexiune, care precedează actul voinței și multe sunt crimele comise în stare de beție. Grozave urmări are asupra urmașilor. Afară de acestea, se cheltuesc sume mari cu băuturile alcoolice. În Germania, unde s'a făcut propagandă intensă prin broșuri, conferințe, etc., s'a constatat o scădere a alcoolului consumat. Așa în 1913 s'au consumat în această țară 69 milioane hectolitri bere, pe când în 1933—1934 numai 34 milioane hl.

În grupa aceasta ar intra și supele, bulionul, cari determină secrețiunea sucului stomahal.

2. *Condimente.* Sunt substanțe cari dau gust mai bun alimentelor și ațîță pofta de mâncare. Așa avem sarea, oțetul, sucul din lămâi, muștarul, etc. Multe condimente își au originea vegetală: ceapa, usturoiul, mărarul, petrunjelul, capere. Mai cităm piperul, vanilia, anison, chimion, ardeii, etc. Din ele se întrebuițează cantități mici.

Conservarea alimentelor.

Laptele. — La căldură, sub acțiunea bacteriilor, laptele poate suferi numeroase transformări: fermentație lactică, butirică. Uneori pot rezulta din materiile albuminoide din lapte numeroase substanțe otrăvitoare, cari sunt primejdioase pentru copii cari sug. Cele mai active sunt bacteriile lactice. Laptele se înăcrește și caseina se precipită. Acest lapte în genere nu-i vătămător. Din contră intră în alimentare sub formă de lapte acru, iaurt, lapte bătut (*Kefir*, în urma acțiunii unor ciuperci de *Kefir*). În genere acidul lactic format împiedică dezvoltarea altor bacterii; totuși unele a căror spori sunt rezistenți la căldură pot să se dezvolte mai ales când laptele este în vase închise, fără contact cu aerul. În lapte mai pot să se dezvolte bacteriile cari dau boli, ca tifus, holera, tuberculoza, febra aftoasă etc.

În comerț trebuie dat spre consumare numai laptele dela animalele sănătoase. Îngrijirea lui începe o dată cu mulsul: se cere o perfectă curățenie a persoanei care mulge, a vaselor etc. Se mai cere ca laptele să fie imediat răcit; în multe ferme se întrebuițează în acest scop frigorifere. Uciderea bacteriilor se face prin încălzire. În genere febrerea, obicinuit întrebuițată, schimbă gustul laptelui și-i scoboară valoarea nutritivă. În lăptăriile moderne laptele se *pasteurizează*, adică se încălzește timp scurt la 80—90° sau se ține cam ½ oră la 65°. În aceste condiții bacteriile lactice și cele producătoare de boli sunt nimicite și valoarea nutritivă nu scade. Laptele se conservă apoi la răcoare, căci atunci spori nu se pot dezvolta.

Lapte condensat. — Se obține evaporând laptele în vid, până ce volumul fiind redus la $\frac{1}{3} - \frac{1}{5}$ din cel primitiv. În comerț este dat uneori fără zahar, alte ori cu adăogare de zahar. Este utilizat de fabricile de șocolată și în călătorii. Se conservă în cutii de tablă hermetic închise și cari au fost încălzite la 100°. În tratament o parte din vitamine sunt nimicite.

Lapte useat. Se obține aruncând ligidul peste suluri cilindrice ferbinți, cari se învârtesc. Și în acest tratament se distrug vitamine.

Untul se conservă topit. Uneori i se adaugă sare. Când a fost păstrat mai mulț timp, se poate să devie *rânced*, producându-se materii acide sub acțiunea unor bacterii. Spălare cu sol. de soda îndepărtează uneori acești acizi și mirosul de rânced dispare.

Brânza. — Constă din caseină precipitată ori în urma fermentației lactice, ori prin adăogare de *chiag*, ferment care determină coagularea. Pregătirea ei implică și măsuri de conservare. Brânzele moi ca cea de vacă, cea de oi de puțină, sufăr transformări continue. Unele ca cea de vacă trebuiesc consumate *răpede*; altele rezistă timp mai îndelungat. Dacă brânza a suferit *putrezire*, ea devine extrem de primejdioasă, prin *ptomainele* și substanțele otrăvitoare ce le conține.

Ouăle. — Proaspete lasă să treacă ceva lumină prin ele. Cele ce sunt *opace*, sînt vechi, au H_2S , sau sunt clocite. Coaja lor este poaroasă; când se colorează ouăle de Paști, de multe ori pătrunde colorantul prin porii coajei în interior.

Pentru conservare ouăle se trec prin sticlă solubilă, ori prin lapte de var, cari astupă porii și împiedică pătrunderea bacteriilor și a aerului. Uneori se pot ținea în pulberea albă numită *garantol*.

Carnea putrezește ușor dând ptomaine, pe lângă alte corpuri. Pentru a evita contactul cu aerul care are bacterii ori spori de bacterii, sau pentru a evita putrezirele se întrebuintează diferite mijloace de conservare :

1. Carnea fiartă ori friptă se pune în oțet, grăsimi, gelatină. Sardelele în untdelemn.
2. Carnea se afumă. Intervin acidul acetic și creosot din fum.
3. Tratare cu sare ori salpetru.
4. Carne conservată în cutii închise hermetic și sterilizată.
5. Conservare la rece. Se utilizează frigorifere.
6. Pe vremuri se conserva carnea uscată; azi mai puțin.

Legumele, fructele se conservă în spații uscate, răcoroase. Alteori se conservă în cutii hermetice închise și cari au fost supuse sterilizării prin căldură.

Alteori se conservă legumele și fructele prin uscare. *Fructele* se mai conservă sub formă de compoturi etc. Semințele se conservă bine, din cauza că au cantități mici de apă.

Din expunerea mijloacelor de conservare făcută mai sus, se desprind următoarele constatări generale :

Mijloacele de conservare au de scop 1) de a *distruge* bacteriile (și chiar sporii); 2) de a *împiedica dezvoltarea* bacteriilor și *discompunerea alimentelor*.

Mijloacele întrebuintate sunt de două feluri, *fizice* și *chimice*.

A. *Mijloace fizice*. 1. *Uscarea*. Carnea, legumele și fructele uscate pot fi bine conservate și expediate la distanțe mari fără să suferă al-

terări. Uscarea prunelor, a boabelor de struguri, etc., este cunoscută. Tot așa se conservă plantele în herbare.

2. *Păstrarea la temperatură joasă.* Așa avem carne congelată. Tot așa se păstrează alimentele la temperaturi joase, sau în frigorifere etc.

3. *Acțiunea căldurei.* Se sterilizează alimentele prin încălzire.

Sterilizarea se poate face și în cutii închise,

4. *Invălirea alimentelor într'o pătură protectoare, care să le ferească de aer.*

B. *Mijloace chimice.* Un mare număr de substanțe chimice numite *antiseptice*, opresc dezvoltarea bacteriilor. Nu toate pot fi întrebuințate la conservarea alimentelor. Totuși *creosotul* din fum, oțetul, sarea constituie bune mijloace de conservare. Avem carne afumată, pește afumat. Un mijloc de întrebuințat este fermentarea lactică. Se conservă așa pe iarnă castraveții murați, varza murată, etc. Conservarea de castraveți murați se face și vara.

De multe ori se întrebuințează cantități *mici* de borax, acid salicilic, acid cinamic.

Imbalsmarea cadavrelor se face prin injecții în artere cu soluții alcoolice de sublimat și acid arsenios, rișini și balsamuri.

XXIII. RĂZBOIUL CHIMIC. MIJLOACE DE APĂRARE.

Lectură. — În războiul mondial 1914—1918 s'au întrebuințat în mare măsură acțiunea substanțelor chimice asupra adversarilor, atât dintr'o parte, cât și din alta a popoarelor angajate în războiu. Invățămintele culese cu această ocazie, știrile de pregătiri din diferitele țări îndreptătesc credința, că într'un viitor războiu, întrebuințarea substanțelor chimice se va face pe o scară și mai întinsă. Technica războiului va consta pe de o parte, în arme de foc (puști, tunuri, mitraliere, etc.), cu efect cât mai distrugător, iar pe de alta în pregătire de explosibile cât mai puternice și mai comode și de substanțe chimice, cari să facă cât mai mare rău adversarului. Nu numai trupele trimise pe fronturi, dar întreaga populație aflătoare în urma lui, va lua parte activă prin fabricarea materialelor și armelor de luptă, prin pregătirea hranei pentru trupe fie în fabrici, fie în agricultură. Pentru a înfrânge adversarul, se va căuta a-i nimici, cu ajutorul aeroplanelor fabricile, a-i incedia depozitele, a-i demoraliza populația. Atacul cu *substanțe chimice*, cari să scoată din luptă cât mai mulți soldați și să slăbească apărarea va fi condus cu mai multă energie; *războiul chimic* va fi condus cât mai energic.

Ne vom ocupa în cele câteva rânduri, cari urmează, cu indicarea

substanțelor chimice, cari servesc la atac și cu arătarea mijloacelor de apărare.

Atacul chimic. — Se face prin aruncare de substanțe chimice, cu acțiuni determinate. Îndărătul frontului de luptă, aeroplancele aruncă bombe *explosibile, incendiare* sau pline cu *materii de luptă chimică*.

Bombele explosibile sunt umplute cu explosibile și prevăzute cu aprinzătoare. Prin forța vie a acestor bombe, și prin puterea încărcăturii, ele sunt destinate a ataca clădirile, fie fabrici, fie depozite, pe cari urmează să le distrugă. Greutățile unor asemenea boambe variază : 50, 100... dar și 2000 Kgr. Unele bombe au pereți groși ; la exploatarea materialului din ele, acești pereți sunt sfărâmați în bucăți foarte mici, sute de bucăți, cari împrăștiindu-se în grupe de oameni, pot ucide ori răni un mare număr.

Bombele incendiare. — Aruncate asupra clădirilor ele au scopul de a le aprinde. În războiul mondial au fost întrebuințate bombe cu fosfor galben ori cu soluții de fosfor. La explozie bucățile de fosfor se aprind provocând incendiul. Fosforul este primejdios și prin faptul că este otrăvitor. Cu efect mai sigur se recomandă bombele cu *electron termit*. Se știe că amestecurile de pulbere de Aluminiu și Oxid de fer aprinse dezvoltă o mare căldură de ardere. Se provoacă aprinderea amestecului ; în el sunt puse bucăți de metal electron, un aliaj de Magneziu, cu Zinc și Aluminiu. Fiind de densitate mică este preparat și servește la construcții. Topit arde cu putere, căci toate metalele cuprinse în el sunt foarte oxidabile. Când bombele cu electrontermit se aprind, bucățile de electron topite ard și comunică astfel incendiul la părțile, cari pot arde, din clădiri. Aceste bombe sunt de 200 gr. la 5 Kgr. Un avion, care poate duce o încărcătură de 1000 Kgr. poate arunca ușor 1000 de bombe incendiare de câte 1 Kgr. Multe cad în străzi sau în locuri neclădite, dar măcar 20% cad pe clădiri. Pentru a arăta la curs acțiunea de incendiare, se pun bucăți aprinse de electron pe table de lemn ori alt material combustibil. Dacă peste electron care arde punem apă, aceasta este discompusă în O și H așa că focul nu se poate stinge cu apă.

Bombe cu substanțe toxice sau cu substanțe de luptă. Acestea pot fi utilizate în formă gazoasă, de vapori sau de neguri.

După acțiunea lor se împart în :

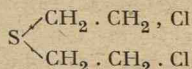
a) *Substanțe lacrimogene*. Sunt puțin toxice dar irită ochii. Așa sunt *bromură și iodura de benzil, bromură de xilil, cloracetona, bromacetona, iodacetona, acroleina*, și o serie de alte substanțe.

b) *Iritante ale aparatului respirator*: *arsine* sub diferite forme. În războiul 1914/1918 s'au utilizat granate cu bromacetona.

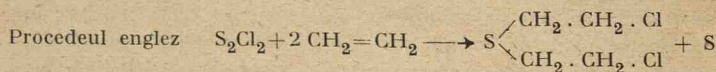
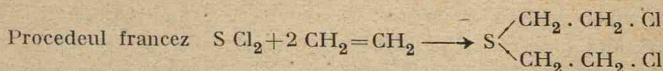
c) *Substanțe toxice*. La unele acțiunea toxică este trecătoare la altele persistentă. Acțiunea atârână de cantitatea inspirată. În acest grup

intră clorul, fosgenul, difosgen, clorpicrina, acid cianhidric, Clorcian, Bromcian, etermetilic diclorat ori dibromat, Sulfatul de metil, Clorsulfonat de metil, *de etil*, perclormetil-mercaptan, iperita, Lewisita.

Insistăm puțin asupra efectelor *iperitei*. Ea se topește la 141. La plesnirea proiectilelor cari conțin iperită, substanța ligidă se răspândește în picături. Dacă acestea cad pe piele produc besici, cari se vindecă cu greu. Este *vesicantă*; acțiunea vezicantă se arată după 6—8 oare. Este cu atât mai periculoasă, cu cât mirosul slab de muștar al ei de multe ori nu este observat. Pătrunde prin pielea bocancilor și a hainelor. Asupra ochiilor, organelor respiratoare și părților interne ale corpului exercită acțiuni extraordinar de periculoase. Pentru a neutraliza acțiunea picăturilor căzute pe piele se spală locul, unde este picătura, cu petrol, ori cu soluții oxidante de permanganat, clorură de var. Formula ei am dat-o,



Apa o atacă foarte încet. Ca metode de preparare cităm :



Sulfurul rămâne uneori în soluție în iperită, ceea ce nu strică, când este vorba de întrebuințarea ei ca gaz de luptă.

Lewisita. — Are structura unei arsine complicate. Este ligid. Produce vezicații ca și iperita, dar se vindică mai ușor decât acelea ale iperitei. Mai are acțiune foarte iritantă asupra căilor respiratoare. Miros puternic.

Iperita și Lewisita fiind puțin volatile, persistă pe câmpul, pe care ard. Cantitățile mici de vapori formați din ele, au acțiuni puternice.

Mijloace de apărare.

Contra incendiilor. — Se cere o bună organizare a pompierilor. Când incendiile se datoresc *metalului electron*, stingerea cu apă nu-i recomandabilă, decât când se varsă mari cantități de apă. Cu puțină apă avem discompunere, care dă Hidrogen și acesta continuă să ardă. Stingerea electronului care arde se face prin acoperire cu năsip, pământ. După răcirea metalului poate fi utilizată pentru stingere apa.

Când incendiul a fost provocat prin bombe cu fosfor, se recomandă

tratament cu soluție de sulfat de Cupru ; în contact cu fosforul, pătura metalică de cupru depusă pe fosfor, împiedică arderea mai departe a acestuia.

Contra substanțelor otrăvitoare, gazoase ori în stare de vapori. — Se recomandă mijloace de apărare colective ori individuale.

Mijloacele de apărare colective se pot lua din timp de pace, prin construire de adăposturi și prin organizarea serviciilor de alarmă, de colaborare strinsă între Stat, Comuni, cetățeni.

Apărarea individuală. Se face prin măști, cari se fixează hermetic pe față. Acestea au de scop de a purifica aerul *inspiral*, pe când aerul expirat eșă printr'un ventil. În dreptul gurei și nasului se pot înșuruba dispozitivele pentru filtrare și absorbirea vaporilor otrăvitori.

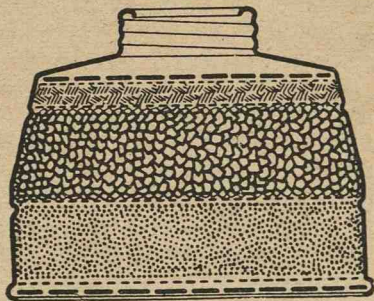


Fig. 51. Dispozitiv pentru filtrare.

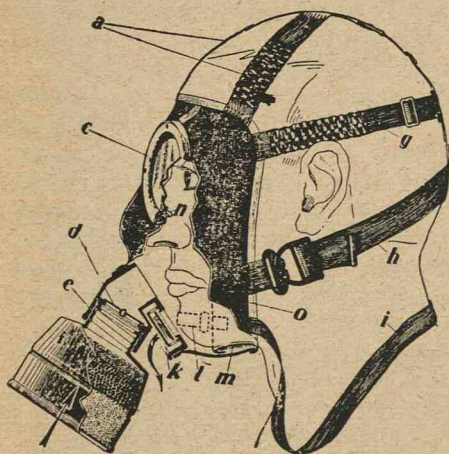


Fig. 51. Mască de apărare.

În dispozitivul filtru-adsorbant se pun de obicei trei pături de substanțe :

Pătura exterioară are de scop de a reținea picăturile ori chiar granulele solide din valurile de ceață ori fum.

b) A doua pătură este constituită din granule mici de cărbune de lemn, poros, cărbune activ. În pori se fixează substanțele gazoase (gaz, vapori etc.) fără ca să fie între acestea și cărbune reacție chimică. Fenomenul de fixare la suprafața liberă din pori

este un fenomen de *adsorbție* ; suprafața porilor la 1 gr. de Cărbune poros poate trece de 100 metri patrați.

În pătura a treia, cea mai apropiată de cap, se pun substanțe

chimice cari neutralizează otrăvurile gazoase prin acțiune chimică. Pătura filtrantă se compune din mai multe foi a unei mase ana-loage cu hârtia de filtru, sau din pânze subțiri.

Cărbunele activ se prepară prin trecere de vapori de apă peste *mangal incandescent* (de teiu). Mangalul a fost și el preparat prin carbonizare de lemn (mai ales teiu) la temperatură cât mai joasă. Acest cărbune activ nu lasă cenușă (*Supranorit*).

Se mai fabrică prin carbonizare din învâlișurile tari ale sămburilor de fructe (prune, caise, migdale, nucă de cocos etc.) Carbonizarea în prezența Clorurei de Zinc dă un cărbune foarte activ. În special din zaharosă se obține forma cea mai activă, *carboraffin*. Cel mai mare producător de cărbune activ este trustul internațional *Carbo-Norit-Union*, cu sediul la *Frankfurt* care lucrează cu capitaluri franceze, germane, olandeze, ceho-slovace.

Contra iperitei se recomandă mască și costum special. De asemenea contra unor substanțe gazoase toxice masca poate fi alimentată cu oxigen. Expunerea din cartea aceasta nu poate da toate detaliile, întrucât cazurile cari se presintă pot fi foarte variate. În mod instinctiv când nu sunt măști, cel mai bun mijloc de apărare este batista înmuiată în apă. De asemenea, în cazurile trebuitoare, trebuie ca populația să urmeze cu strictetă instrucțiunile ce se vor da.

Experiențe. — Pentru a arăta acțiunea diferitelor substanțe se pot face în fața unui auditoriu câteva experiențe. Indicăm unele din ele.

1. Acțiunea de ardere cu electron.

Intr'o cutie de tablă 50 cmc. se pun câteva bucăți de electron metalic, care se procură din comerț. Peste dânsul se pune amestec de Termit (4 părți oxid feric în pulbere și 1 parte, pulbere de Aluminiu. Se presează. Se introduce un capăt al unei bande de Magneziu; peste suprafața pulberilor se pune o pătură de pulbere de Magneziu. Se aprinde capătul liber al bandei de Magneziu. Totul se face cu precauție pe plăci de porțelan, piatră, trebuie multă atenție căci de multe ori electronul incandescent este aruncat. Punând bucățile acestea de electron pe plăci de lemn, pe hârtie, cărbune, coac acestea se aprind.

2. Se trece aer prin apă de brom. Curentul este trecut printr'un tub cu cărbune activ. Vaporii de brom sunt reținuți.

3. Curentul de aer, trecut prin apa de brom, este apoi trecut prin tubul de sticlă plin cu var sodat. Se vede acțiunea chimică.

4. Se trece curentul de vapori de brom prin soluție de tiosulfat. Acțiune chimică.

5. Se trece curent de aer cu fum de țigară prin tub cu var sodat, ori cărbune activ. Ce se observă?

6. Aerul cu fum de tutun este trecut printr'un tub în care s'a pus un dop de vată. Fumul este reținut de vată; dacă punem de-o parte și de

alta a dopului hârtie roșie de turnesol, ea se înălbăstrește sub acțiunea amoniacului din fum. Se vede că gazul amoniac străbate filtrul de vată, fumul nu.

Detalii asupra chestiunilor acestora de apărare contra substanțelor gazoase otrăvitoare se pot găsi în excelențele cărți :

Locol.-Col. Roată Victor, „Pericolul aerian”, (1935) 168 pagini, 40 lei, prin librărie 50 lei.

Dr. C. D. Nenișescu și Dr. C. N. Ionescu, „Gaze și măști de războiu” (1933), 296 pagini, circa 120 lei.

Pentru experiențe de curs se recomandă spre consultare :

Petzold-Scharf, „Versuche zum Luftschutz” 67 pagini (1935), Teubner, Leipzig—Berlin. Dă și literatură.

De asemenea foile de propagandă și instrucții, redactate de Prof. Dr. W. Frank, Hamburg, cari se trimet ca anexe la cărțile *Henniger-Heidrich-Franck, Lehrbuch der Chemie, Teubner, Leipzig.*

Parfumuri.

Lectură. — *Uleiurile eterice* servesc în *parfumerie* și anume la prepararea unor săpunuri, pudre, ape parfumate, pomade; dizolvite în alcool formează parfumurile. Unele din aceste oloiuri eterice ori esențe volatile se extrag din *flori* (de rose, toporași, iasomie); altele din *frunze* eucalipt, uleiul de mintă, *flori și frunze*, portocali, mintă, cimbru, rosmarin, *fructe* portocale, lămâi, eniper, *semințe*, anison, migdale amare. Se mai extrag din rădăcini (*iris*), lemn (cedru), sucuri rășinoase scurse din scoarța copacilor (terebință).

În Franța se deosebesc anumite regiuni favorabile culturii plantelor cu esențe; așa în regiunea Mediteranei (Cannes, Nice), apoi în *Provence* Languedoc, Var, Alpii de jos, gurile Ronului, Isère, etc.

Esențele pure sunt rar întrebuințate direct, în parfumerie, căci au miros arzător, puternic, neplăcut. Cele fine, cari pot fi întrebuințate direct, sunt foarte scumpe. Pentru a le dezvolta mirosul plăcut trebuiesc diluate; de obicei ele se dizolvă, în acest scop, în alcool. Soluțiile alcoolice constituie *parfumurile*; în unele țări acestor soluții li se dă numele de *esențe*.

Extragerea din plante se face prin mai multe metode. Cităm :

a) *presiune*; așa se extrag unele esențe volatile din cojile de portocale, lămâi, etc.

b) distilarea cu vapori de apă. Vaporii cari duc cu dânsii esențele

sunt condensați și lichidul lăsat să curgă în recipiente cu efect simplu (recipiente florentine), fig. 52, 53 ori cu *dublu efect* fig. 54, 55.

c) Alte ori se pun florile în oloiuri, *grăsimi* și se lasă să stea mai mult timp. Operația se numește *maceratie*. Esențele se dizolvă în aceste materii grase. Macerația se poate face la cald, ori la rece.



Fig. 52.

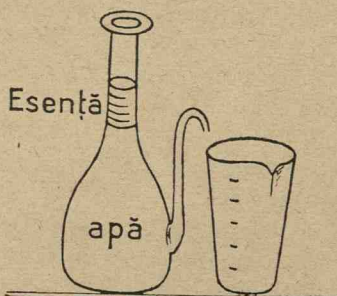
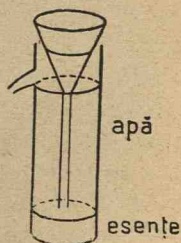


Fig. 53.



d) Se pot extrage și cu dizolvanți volatili, ca sulfură de carbon, clorură de metil, eter de petrol. Se încălzesc organele plantelor cu lichidul extractor pe baie mariană. Se separă apoi prin distilare fracționată dizolvanții de esențe, căci aceste din urmă au punct de fierbere



Fig. 54.

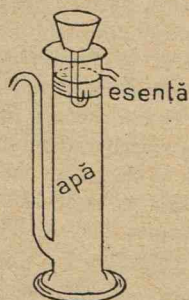


Fig. 55.

mai înalt ($170^0 - 25^0$). Pentru a da o idee de cantitatea de flori ce trebuie întrebuințată, amintim faptul că prin distilarea cu vapori de apă se extrage 1 Kgr. de esență din 3000–5000 Kgr. petale de flori de rose în Bulgaria.

Substanțe explozibile

Lectură. — Sub acest nume se înțeleg corpuri, cari în anumite împrejurări *dezlănțesc brusc o presiune enormă*, în urma reacțiunilor chi-

mice cari au loc. Ca factori, cari determină reacțiunea chimică cităm *lumina* (lumina solară ori cea de Magneziu determină combinarea Cl cu H), *căldura*, *electricitatea*, *presiunea bruscă* (*loviri*) sau nu. Sub influența presiunii enorme dezlănțuită în urma reacțiilor chimice se pot obține efecte puternice sub formă de lucrare mecanică exterioară; în explosibile avem deci mari cantități de energie *potențială* (*latentă*). Pentru a concretiza mai bine caracterul unui explosiv, amintim că 1 Kgr. de Cărbune care prin ardere dă circa 8000 Cal, degajă o energie de $8000 \times 425 = 3,5$ milioane de Kgr. metri, de lucru mecanic. Explosibilele au din acest punct de vedere o energie mai mică. Pe când însă Cărbunele degajă succesiv marea lui energie, explozibilele o degajă *brusc*, în foarte scurt timp.

Pentru producerea de energie, explosibilele degajă gaze și în același timp și căldură.

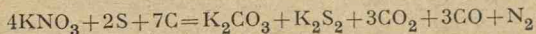
După modul de întrebuințare explosibilele se împart în: *pulberi pentru arme de foc*, *explosibile pentru tehnică* și *explosibile pentru aprindere*.

1. *Pulberea pentru arme de foc*. Explosia aruncă proiectilul din pușcă ori tun. În această categorie intră praful de pușcă cu fum și cel fără fum.

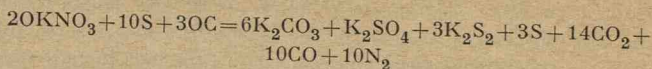
a) *Praful de pușcă cu fum sau pulbere neagră*. Este întrebuințat de câteva sute de ani. Inventarea prafului de pușcă se atribuie lui *Roger Bacon* (1214—1294) de unii, de alții călugărului german *Schwartz* (1313). Se pare că germanii îl întrebuințau pe la 1250; englezii l-au utilizat în bătălia de la *Crecy* (1346) contra francezilor. Se compune, aproximativ, din 6 părți KNO_3 , 1 parte Cărbune și 1 parte Sulf. Azotatul de Na nu poate fi utilizat, căci este higroscopic. Cărbunele întrebuințat este mangal, obținut prin carbonizare la temperatură cât mai joasă.

Pentru prepararea lui se macină separat cele trei corpuri și apoi se amestecă. Se obține o pulbere fină ca făina, care aprinsă arde cu încetul. De aceea este întrebuințată la prepararea fitilului pentru aprins explozibilele. Pentru a obține pulbere, care să ardă în timp mai scurt, pulberea precedentă este supusă la alte operații, cari o transformă în *praf granular*. În acest scop este udată cu apă, amestecată bine cu mașini anume făcute și presată între plăci de Cupru formând o turtă de anumită grosime. Aceasta este sfărmată în granule, cari sunt apoi rotunzite și luciate în mașini. Din placă se obțin granule de 0,3—0,5 mm pentru pulberea de vânătoare și 4—9 mm pentru artileria de câmp. Pentru tunuri mari se fac prisme bortelite, de câte 40—100 gr.

Reacția de ardere a prafului negru variază după compoziția pulberii. Dăm, ca exemplu, următoarea reacție:



care dă 360 Litr.-gazuri (la 0⁰ și 760 mm), pentru 1 Kgr. de pulbere.
 Reacția poate fi redată mai complet prin formula :



Se obțin 56 % corpuri solide și 44 % corpuri gazoase. Dintr'un Kgr. de pulbere ar rezulta 282 Litr. de corpuri gazoase de 0⁰ și 760mm. Temperatura se ridică la circa 2500⁰C, iar presiunea la 2862 Atm.

b) *Pulberea fără fum.* În 1846 trinitroceluloza fu preparată de *Schönbein* și *Böttger*. În 1886 *Vieille* a arătat în ce chip se poate fabrica din nitrocelulosă o pulbere relativ stabilă și care să poată fi întrebuințată la arme de foc. În timpul nostru Nitroceluloza este tratată cu alcool și eter sau acid acetic și camforă. Se obține o gelatină, care poate fi frământată cu mașini. După ce se îndepărtează prin distilare dizolvantul, rămâne o masă cornoasă, care este transformată, încă fiind caldă, în plăci, bande ori tuburi; acestea sunt tăiate în *tablete* ori bucăți de altă formă. Pulberea aprinsă în aer arde încet. Aprinsă cu capse cu fulminat arde mai repede decât pulberea neagră. După ardere aproape nu rămâne deposit solid. Energia pe Kgr. este mai mare decât la pulberea neagră. În puștile germane (model 1898) de calibru 7,9 mm regegiunea inițială a proiectilului este de circa 875 m/sec. și presiunea maximă 3000 Atm.

2. *Explosibile pentru tehnică.*

Se întrebuințează în acest scop explosibile cu putere de sfărâmare cât mai mare, sau cum se mai spune, *cu efect brizant*. Substanțele întrebuințate sunt: Nitroceluloza, Nitroglicerina (descoperită de *Sobrero* 1846), *Dynamita* (Nobel 1867). Corpurile acestea au în molecula lor suficient O, ca să poată transforma C și H în Oxizi și apă, azotul rămânând liber.

a) *Dinamita.* Nitroglicerina este greu de maniat; face explozie când nu te aștepți. A putut fi întrebuințată numai după ce *Nobel* a arătat că este absorbită de *Kieselguhr* (piatră silicioasă, poroasă datorită unor *diatomee*). Acest *Kieselguhr* poate absorbi în pori o cantitate de nitroglicerină de trei ori mai mare decât greutatea pietrei poroase. Rezultă o pastă, care poate fi frământată și care este aprinsă numai prin capse cu fulminat de Mercur. Fără aprindere cu fulminat, *dynamita* arde fără explozie; ea este insensibilă la ciocniri.

b) *Gelatina explosibilă.* Partea minerală din *dynamita* servește numai să absoarbă nitroglicerina; la explozie *Kieselguhr*-ul nu contribuie cu nimic, ci rămâne ca substanță solidă. S'a încercat să se înlocuească această masă nefolositoare, cu o substanță, care în momentul exploziei să adauge și partea ei la acțiunea nitroglicerinei.

În 1875 A. *Nobel* a arătat că dacă se tratează celuloza (din bumbac)

cu amestec de HNO_3 și H_2SO_4 se obține o nitroceluloză care se dizolvă în nitroglicerină cam până la 10%. Soluția prin răcire dă o masă gelatinoasă, căreia i se pot da forme după voință. Ea se aprinde numai cu *capse* și atunci *detună*, cu explozie. Puterea de sfărâmare a ei poate fi scăzută după voe, prin adăogire de făină.

În unele tratate dinamitei cu *Kieselguhr* i se spune *Gurđinamită* pentru a o deosebi de masa gelatinoasă formată din nitroceluloză și nitroglicerină, căreia i se spune *dinamită gelatinoasă (gelatindinamită)*.

c) *Explozibile de siguranță*. În minele de cărbuni se cer explozibile cu temperatura de explozie mică, flacără mică, durată scurtă și presiune mică a corpurilor gazoase. Aceste condiții se impun, pentru a evita exploziile de aer amestecat cu pulbere de Cărbune ori cu Metan. Ca explozibile în aceste cazuri se recomandă cele fabricate cu azotat de amoniu sau din nitroglicerină, KNO_3 și făină (Carbonite). De asemenea se întrebunțează explozibile cu *Clorat de K*, căruia i s'a adăogat ceară ori oloiu (explozibil *Silezia*) pentru a-l face mai puțin sensibil la frecări.

d) Pentru tuneluri, deschidere de căi ferate și șosele prin munți se întrebunțează explozibilul *Oxiliquit*, pregătit din vată cu pulbere de cărbune și aer ligid (cu 50—80% Oxigen). Aerul ligid dă sub formă concentrată oxigenul necesar arderei.

În terenurile argiloase se întrebunțează ca explozibil pulbere neagră, cu granulele acoperite cu grafit pentru a le feri de umezeală. În minele de sare ori salpetru de Chili, în cari nu-i umezeală, se întrebunțează în compoziția pulberii azotat de Natriu în loc de KNO_3 . Compoziția acesteia este 76% NaNO_3 , 10% S, 14% C. Pentru acoperirea granulelor, masa este încălzită până ce se topește S din ea. În loc de Cărbune se pune de multe ori smoală din gudron, rășini, gudron, grăsimi. Așa explozibilul *Petroklastic* este format din 69% NaNO_3 , 5% KNO_3 , 10% S, 15% Smoală 1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

În afară de întrebunțarea explozibilelor în caz de războiu, vedem, că ele aduc un imens serviciu la lucrări în timp de pace. Tunelurile *Simplon*, *St. Gothard* au putut fi săpate grație explozibilelor (la *Simplon* în special *Oxiliquit*). Canalul de *Panama* n'ar fi putut fi săpat fără explozibile. Șosele în munți, căi ferate, etc., se fac numai grație utilizării explozibililor.

3. *Substanțe de aprindere.*

Unele explozibile aprinse ard liniștit în aer; dacă însă se găsesc în spațiu restrâns, explozia are loc. Alte explozibile trebuiesc puse în acțiune prin o altă explozie, făcută prin lovirea *fulminatului de Mercur*, etc.

Problema aprinderii explozibilelor a fost rezolvată în diferitele timpuri, în chipuri deosebite.

În puștile cu cremene, scânteia obținută prin *scăpărare*, adică prin

lovirea unei bucăți de oțel de cremene, era suficientă să aprindă praful. De pe la 1825 sistemul de aprindere, care a înlocuit pe cel vechiu, este cel cu *capse* în care se găsește fulminat de Mercur. Prin lovire fulminatul detună cu flacără și determină explozia cantităților mai mari de explosibil. În loc de fulminat se poate întrebuința și *azothidratul de Plumb ori Argint (azide)*, sări ale acidului *azothidric* N_3H . S'au încercat și cloriji de Pb ori Ag. Practică se arată întrebuințarea de azidă de Plumb și de fulminat de mercur; și aceste corpuri sunt explozibile. În alte împrejurări se mai poate utiliza aprinderea cu *fitil* ori cu electricitate.

4. Lista unor explosibile,

Indicăm la explosibilele mai întrebuințate, căldura dezvoltată din arderea unui Kgr. de explosibil, precum și numărul de Kilogrametri corespunzător.

1 Kgr.gelatină explosibilă.1640 Cal.	700280 Kgr./m.
1 „ nitroglicerină1580 „	674700 „ „
1 „ dinamită (75 % nitroglicerină) . .	.1290 „	551000 „ „
1 „ fulmicoton (13 % N)1100 „	470000 „ „
1 „ pulbere neagră, cu fum685 „	293000 „ „

Amintim acum o serie de produse explosibile.

1. *Explosibile cu $KClO_3$, $NaClO_3$ ori $KClO_4$.* Substanțele acestea se amestecă cu cărbune, ori hidrocarburi, rășini, oloiuri, nitrobenzol. Asemenea explosibile se găsesc sub diferite numiri: *Cheddit, Silesia, Barbarit, Miedzankit*. Cu perclorat se cunosc: *Alkalisit, Hammonit, Permonit, Persalit, Helagon, Peragon*, etc.

Explosibilul american *Rackerock* are $KClO_3$, nitrobenzol și 12 % acid picric.

Acțiunea lor atârnă între altele și de modul de provocare al exploziei. Când provocăm explozia cu capse cu fulminat, dau explozii cu *efecte brisante* ca dinamita. Dacă aprinderea se face cu fitil, acțiunea nu este de *sfărâmare* (brisantă), ci de *deplasare*, ceiace este important pentru obținerea de blocuri mari de huilă ori de pietre, ca granitul. Pentru aruncătoare de mine se întrebuințează în Anglia un amestec de 3 părți pulbere de Cărbune, 8 părți clorat de K, 5 părți CO_3HNa și 2 părți dextrină.

Un amestec de 35 p. pulbere de Zinc, 9 p. $NaClO_3$, 8 p. $MgCO_3$, 5 p. $Cl NH_4$ cu circa 30 p. CCl_4 , formează o pastă deasă, care la arde dă un prăștie fum mult. În acelaș scop servesc amestecuri de ClO_4 , 15 % cărbune roșietic (obținut din pae încălzite la $270^0 - 300^0$).

2. *Explosibile cu azotat de amoniu.* Cu fulminat de Mercur azotatul de amoniu este adus la detonație. Amestecat cu alte substanțe dă numeroase explosibile. Așa *Dynamon* (90 % NO_2NH_4 și 10 % cărbune

VERIFICAT
2017

VERIFICAT
2007

BIBLIOTECA
CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

VERIFICAT
2007