

# REFERATI

## O ANTIHALO-ZASTITI FOTOGRAFSKIH SLOJEVA

Mate Mudrovčić

Tako zvani »halo« u fotografiji može nastati uslijed difuzije (rasipanja, refleksije i skretanja) svijetla u sloju ili totalnom refleksijom svijetla na stražnjoj strani podloge sloja, tj. ploče ili filma. U prvom se slučaju zove difuzioni halo, a u drugom refleksni halo.

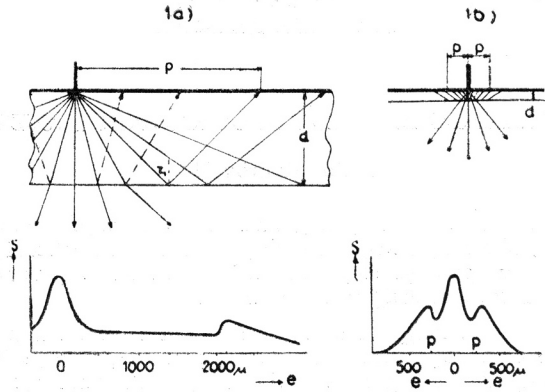
**Difuzioni halo<sup>1)</sup>**. Najprije ćemo se zabaviti s difuznim halom, jer se protiv toga ne da mnogo učiniti, a ono što se može, vrlo je jednostavno. Jakost (veličina) difuzionog hala zavisi od jakosti rasipanja svjetlosti i o apsorpciji svijetla u sloju. Najpoučniji su primjer, koji nam to razjašnjuje, Lippmannove ploče. Ako su posve prozirne, tad nema difuzionog hala (jer nema rasipanja svjetlosti), a ako su i samo malo mutne, onda je difuzioni halo vrlo velik radi slabe apsorpcije svijetla. Iz toga slijedi, da ćemo oslabiti ovaj halo, ako uz inače iste uvjete pojačamo apsorpciju, a to se izvodi obično tako, da se sloj obojadiše, i tim se dobije bolja sposobnost razlučivanja. Obično se spominje kao boja, koja je za to prikladna »tartrazin«. Kod pravljenja relijefta želatine za tiskanje bojadisao sam protiv inadijacije dijapozitiv-ploče tartrazinom + ponceau-om ili s »Filtergelb« + ponceau-om. Kod ploča koje su sensibilizirane, to bi malo koristilo, jer te boje ne apsorbiraju žuto, pa sam dodavao »Patentblau«, koji također nije smetao kod srednje osjetljivih ploča. Takovih boja moglo bi se još mnogo naći među kiselim bojama. Neke od kasnije spomenutih kod refleksionog halo-a moći će se upotrijebiti. Difuzioni se halo mjeri tako, da se promatra, kako se povećava fotografska slika pukotine ili malih krugova, kad raste osvjetljenje. Za to može služiti

formula  $y - b = k \log \frac{L}{L'}$ , gdje je k od materijala (a i o vrsti osvjetljenja

i razvijanja) ovisna konstanta, a jednaka je proširenju pukotine, ako se osvjetljenje podeseterostruči; y je širina slike pukotine, a b širina pukotine. L' je ono osvjetljenje kod kojega je slika pukotine baš jednaka pukotini. Od te točke dalje raste slika (kako se vidi iz formule) linearno s logaritmom relativnog osvjetljenja. Iz formule se može izračunati prava

razdioba osvjetljenja, ako se piše:  $L(x) = L'0 \cdot 10^{-\frac{y-b}{k}}$  gdje je onda L'0 pravo osvjetljenje u sredini pukotine; k se kreće kod raznog negativnog fotografskog materijala od oko 25 do 46  $\mu$  (za malo mutne Lippmann-ploče 80  $\mu$ ; za dijapozitiv ploče od 7  $\mu$ ).

**Refleksioni halo.** Kad fotografiramo vrlo svijetlu točku i dosta ju dugo osvjetlimo, vidjet ćemo, da je slika (koja je nešto raširena radi difuzionog hala) osim toga u nekoj udaljenosti okružena prstenom, koji je oštro ograničen prema unutra, a postepeno se gubi prema vani. To je halo u užem smislu, po kojem su sve te pojave dobile ime. Taj halo nastaje od svijetla, što je nakon prolaza kroz sloj totalno reflektirano na stražnjoj strani nosioca sloja.<sup>2)</sup> On nastaje u nekoj udaljenosti, jer je intenzitet reflektiranog svijetla tek kod kuta totalne refleksije znatan. Nastajanje vidi se iz slike 1 i 2.



Nastajanje refleksionog halo-a kod ploča (a) i kod filma (b) i shematski prikaz razdiobe zacrnljenja.

Sl. 1.

- e) udaljenost od mjesta osvjetljenja      r) granični kut totalne refleksije  
 o) unutarnji polumjer halo-a              d) debljina nosioca sloja

S) zacrnljenje



Sl. 2.

- a) idealna slika vrlo svijetle točke      c) slika na filmu bez antihalo zaštite  
 b) slika na ploči bez antihalo zaštite      d) slika na filmu ili ploči sa zaštitom

Za polumjer kruga u kojem ima refleksioni halo svoj maksimum, vrijedi formula:  $\rho = d \frac{1}{\sqrt{n^2 - 1}}$  gdje je d debljina nosioca sloja, a n eksponent loma tvari nosioca.

Uzmemo li, da osvjetljeni element sloja (f) zrači po zakonu kozinusa, to je njegova jakost svijetla, ako B znači gustoću svijetljenja (Leuchtdichte) na njegovoj stražnjoj strani u apostilbima, kod kuta isijavanja  $\epsilon$ :  $I = B \cdot f \cos \epsilon$ .

Jakost rasvjete, što ga proizvodi taj element sloja (nakon odbijanja na nosiocu sloja) na stražnjoj strani sloja, zavisi od kvadrata puta svijetla  $2 \frac{d}{\cos \epsilon}$ , od sinusa kuta upadanja (koji je jednak kutu isijavanja) i jakosti refleksije nosioca.

$$\text{Prema tomu vrijedi: } E = \frac{I f \cos^2 \epsilon \sin^2 \epsilon}{4 d^2} \psi$$

$$\text{a } \psi \text{ je po Fresnel'-u: } \psi = \frac{1}{2} \left( \frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)} + \frac{\text{tg}^2(\alpha - \beta)}{\text{tg}^2(\alpha + \beta)} \right)$$

( $\alpha$  je kut upadanja,  $\beta$  kut odbijanja).

Iz tih se formula vidi, da će refleksioni halo kod ploča ( $d = 1,5 \text{ mm}$ ) biti razmjerno velik, ali male intenzitete, i vidjet će se prema tome tek onda, ako ima na objektu mjesta, koja će proizvesti jaku preekspoziciju.

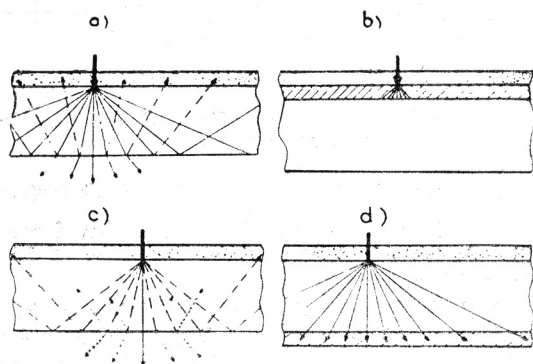
Kod filma naprotiv ( $d = 0,15 \text{ mm}$ ) nastaje mali halo velike jakosti, koji može smetati već i kod normalne ekspozicije. Zato je neispravno — kako se to jedno vrijeme mislilo — da kod filma nije važna antihalo-zaštita. Već mala preekspozicija može tako dati manju oštrinu, slabiju plastiku i smanjiti sposobnost razlučivanja. Kako se ovaj refleksioni halo daje gotovo sasvim spriječiti na više načina, to će to biti glavni predmet ovog referata.

Uspješnost antihalo-zaštite može se izraziti omjerom osvjetljenja, što odgovara početku halo-a i prvom zacrnjenju. Taj je omjer 60 do 120 za nezaštićenu ploču ili film<sup>2)</sup> a može prijeći i 3000 za ploče s dobrom antihalo-zaštitom, Prema W. Schneideru i F. Luftu za nezaštićen film 20—30, a za »Isochromfilm« čak 16.000<sup>3)</sup>.

Po Goldbergu može se to mjeriti tako, da se osvijetli cijela ploča uz isključenje tri oštro ograničena kruga. Nakon osvjetljenja mjeri se zacrnjenje na jednom direktno osvijetljenom mjestu i zacrnjenje na pokritom, samo od refleksionog halo-a osvijetljenom mjestu. Istovremeno se kopira sivi klin i napravi krivulja zacrnjenja i tako nađe omjer osvjetljenja, što odgovara zacrnjenjima.

Po R. Maugé-u<sup>2)</sup> eksponira se pod sivim klinom, pod koji se podmetne zaslon s oštrom pukotinom od 1 mm, koja ima smjer najvećeg uspona klina. Eksponira se do solarizacije i gleda, kod kojega osvjetljenja počinje halo, tj. pruge uz sliku pukotine, koje se šire i brzo sliju sa slikom.

Slično postupa i J. Rheden<sup>1)</sup>, a A. Küster<sup>1)</sup> pokriva klin metalnom vrpcom 0,4 mm širine, i određuje na negativu zacrnjenje 0,1 iznad mreine kod direktnog osvjetljenja i osvjetljenja samo refleksionim halom na pokritom mjestu.



Sl. 3.

- |                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| a) bez antihalo zaštite     | c) apsorbira nosilac sloja |
| b) međusloj, koji apsorbira | d) apsorbira stražnji sloj |

Iz slike 3 vide se razne mogućnosti zaštite protiv halo-a. Zaštita mora apsorbirati zrake, na koje je sloj osjetljiv i mora imati dobar optički kontakt s nosiocem sloja. Osim toga ne smije štetno djelovati na osjetljivi sloj — ako je smještena između sloja i nosioca —, ne smije otpadati u ljušticama ili krpicama, boja se mora brzo izgubiti, a da ne prlja razvijlač ni fiksir itd.

### Zaštita pomoću podsloja slabo osjetljive emulzije

Najstarija zaštita bio je podsloj po mogućnosti sitno-zrnate guste i slabo osjetljive emulzije; često i emulzije srebrnog jodida. Taj način zaštite pravi najmanje neprilika, ali nije dostatan. Noviji takvi patenti jesu, na pr., I. G. F., D. R. P. 545745<sup>4</sup>), koji upotrebljava AgJ emulziju vrlo finog zrna bojadisanu fenosafraninom, koji se — koliko nije adsorbiran — ima potpuno isprati.

F. F. Renwick i R. B. King u B. P. 421721<sup>5</sup>) upotrebljavaju emulzije, u kojima je srebrni halogenid bojadisan sa što manje boje kao: »Alkaliblau 4 BS; Citronin RS, Alkaliblau 4B« ili eritrozin. Na pr.: 25 g želatine i 25 g NaCl otopi se u 500 cm<sup>3</sup> vode i doda 75 cm<sup>3</sup> 1,3% otopine »Citronina RS«. U 400 cm<sup>3</sup> vode otopi se 5l g AgNO<sub>3</sub> i kod 38° doda otopini želatine. U smjesi se otopi još 75 g želatine, skrutne i pere.

Cappelli i Ferrania u B. It. 331160<sup>6</sup>) dodaju sitnozrnatoj emulziji krute tvari kao karbonate ili SiO<sub>2</sub>.

### Zaštita pomoću manganovog dioksida

Manganov dioksid daje vrlo dobru zaštitu, ali gubi boju tek kod fiksiranja, pri čemu se troši bisulfid i daje s nekim razvijateljima na zraku mrenu.

Noviji su neki propisi za takav sloj patent I. G. F., D. R. P. 610432<sup>7</sup>). MnO<sub>2</sub>, koji se dobije redukcijom pomoću alkohola, suši se kod 130°, samelje do veličine 0.1—2 veličine zrna srebra i suspendira u želatini. Takav MnO<sub>2</sub> ne pravi smetnje emulziji kao koloidni.

W. S. Čelcov i M. A. Višeslavceva<sup>8</sup>) drže, da je najbolja koloidna otopina MnO<sub>2</sub>-hidrata u želatini dobivena reakcijom MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> s Mn<sup>2+</sup>-solj u želatini. Ipak se time snižuje osjetljivost, optička gustoća i kontrast emulzije.

I u F. I. A. T. Fin. Rep. No 354 na str. 6 spominje se kod ploča tvrtke O. Perutz sloj iz MnO<sub>2</sub> pripravljen od 300 g KMnO<sub>4</sub> na 100 l otopine. Otopina sadržaje 9—10% želatine.

### Zaštita pomoću koloidnog srebra, Ag<sub>2</sub>S i sličnih spojeva

Za filmove, koji se odmah preokreću u pozitiv i prema tome dolaze u kiselu kupelj, koja oksidira i tako otapa srebro i Ag<sub>2</sub>S upotrebljavaju se zaštite iz tih tvari.

Prema I. G. F., B. P. 385832<sup>9</sup>) pravi se koloidno srebro za tu svrhu tako da se 25 g hidrazinsulfata u 500 g vode doda k 100 g AgNO<sub>3</sub> u 1000 g vode, 200 g NH<sub>3</sub> (30%), 190 g želatine i grije 1 sat na 60°. Za »Agfa-color« film ima u izvještaju B. I. O. S. br. 1355 str. 45 propis za »crne rezance«, gdje se koloidno srebro dobiva iz otopine dekstrina, NaOH, AgNO<sub>3</sub> i NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Soc. Bauchet prema B. F. 802014<sup>10</sup>) pravi srebro za antihalo-sloj iz obične emulzije, koju osvijetli danjim svjetlom i razvije u metol-hidrokinonu. Tvrtka Ilford prema B. P. 499768<sup>11</sup>) pravi Ag<sub>2</sub>S isto tako kao emulzije, a suvišak taložnog sredstva (većinom Na<sub>2</sub>S) treba isprati.

Slično i Kodak-Pathé prema B. F. 850851<sup>12</sup>) talože u želatini Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se i Ag<sub>2</sub>Te u tako fino razdijeljenom stanju, da je sloj samo žut.

### Razni nosioci obojenog sloja

U glavnom prirodne smole, želatina, i slični produkti kao i nešto kemijski promijenjeni takvi spojevi\*

A. Charriou<sup>13</sup>) daje propis:

aurina u 15% alkoholnoj otopini . . . . .	1000
šelaka (bijelog) u 10% alkoholnoj otopini . . . . .	40
Na OH u 10% alkoholnoj otopini . . . . .	30

Nakon što su se tvari otopile, miješa se hladno i filtrira kroz papir. Dobije se glatki i sjajni sloj; ako je više šelaka, teško se topi u razvijaju, a kod manje šelaka ljušti se. Nanosi se pištoljama s komprimiranim zrakom, a ploče su na vrpici bez kraja. Kodak-Pathé, prema B. F. 847329<sup>14</sup>) otapa šelak najprije djelomično u slabim alkalijama kao soda, boraks, a nerastopljeni ostatak hidrolizira s lužinama, dok ne bude kiselinski broj 130—160<sup>0</sup>, a točka omekšanja, da ne padne ispod 70<sup>0</sup>. Nakon ohlađenja taloži se lak ekvivalentom kiseline. On je netopiv u vodi, ali lako topiv u slabim bazama. B. P. 548411<sup>15</sup>) J. Kennetha upotrebljava derivat žute gume akaroida (stabla ksantoroe u Australiji), koji je topiv u otopini sode.

Kodakov U. S. P. 2,161364<sup>16</sup>) upotrebljava estere dikarbonskih kiselina (na pr. ftalne i jantarne) s agar-agarom. Otopina za nanos dobiva se djelovanjem anhidrida tih kiselina na nabubreni agar-agar kod povišene temperature u prisustvu tercijarne baze, na pr. piridina. Slično ima Kodakov, U. S. P. 2,275817<sup>17</sup>) kiselu dikarbonski ester gumi-arabike. F. E. Ross<sup>18</sup>) miješa kupovnu glukozu s istim volumenom tople vode i dodaje tom sirupu nešto alkohola. Ovoj rezervnoj otopini dodaje dvostrukiji volumen pečene zemlje (d'ombre brullée) i nanosi kistom od devine dlake.

Prema F. I. A. T. Fin. Rep. No 354, str. 6 imaju neke ploče tvrtke O. Perutz crveni antihalo sloj na stražnjoj strani, koji se nanosi pomoću obrisača od pliša (plush wiper). Otopina se priređuje po formuli: želatine 2%, gumi-arabike 15%, kiselog fuksina 2—3%, mješavine vode-metanola 80—81%. Mješavina vode i metanola pripravlja se iz 3 dijela vode i 2 dijela metanola po volumenu.

Str. 7. Antihalo-sloj za smotane filmove jest 10 do 12% otopina želatine u vodi, kojoj se dodaje 2—3% kiselog fuksina ili »Lichtgrün SF« prema željenoj boji. Dva posto alkohola i malo saponina djeluje povoljno na svojstva sloja.

B. I. O. S. Fin. Rep. No. 1355 str. 67. ima propis za »Agfa-color-Planfilm« za »NC« sloj:

želatine . . . . .	1 kg
vode . . . . .	prema potrebi
kromove stूपse 10% . . . . .	100 ccm
kromovog acetata koji nije neutraliziran . . . . .	5 % 20 ccm
»Säuregrün« . . . . .	7,5% 44 ccm (valjda Rowe Col. Ind. No. 666, 669 ili 670)

\* Kod naslova, koji slijede ima se uvijek razumjeti »u glavnome«, jer je mnogo patenata nemoguće sistematski svrstati, budući da u njima dolaze produkti iz raznih grupa, a držim, da je mnogo korisnije donijeti cijeli propis, da se vide razna moguća rješenja problema, nego istrgnuti iz propisa pojedine spojeve, pa nabrojiti upotrebjene nosioce za antihalo slojeve estere celuloze, etere celuloze, smole, želatinu itd. Tako su među nosiocima slojeva i mnoge boje, iako su oni patentni, koji opet »u glavnome« rade o bojama, navedeni posebno.

»Säurefuchsin«-a . . . . . 8 % 8 ccm (valjda Rowe Col. Ind. No. 692)

Netzmittel 1075 . . . . . 4 % 25 ccm

Netzmittel 1075 = Netzm. T = Nekal Bx = Na-sol isobutil-naftalin sulfokiselne (vidi It. No. 9, File No XXVI-61, str. 14). To su sredstva za kvašenje. Debljina sloja 20  $\mu$ .

M. Marasco i Du Pont prema U. S. P. 2,278457<sup>19</sup>) nalliju sloj u vodi topivog ljepljiva bojadisan nigrozinom ili pruskim modrilom, a na ovaj — za zaštitu protiv vlage — smolu topivu u alkalijama (šelak ili kolofan) i stearinsku kiselinu ili koju njezinu u vodi topivu sol rastopljenu u etanol-etilacetatu.

Kodakov U. S. P. 2,036440<sup>20</sup>) spominje osobito u ledenom octu otopljen kazein. Na taj sloj nanosi se 0,2—0,3% smjesa boja u etilacetatu ili alkoholu. Kao boje se spominju »Ölrot O« i »Ölblau B« ili »Spritznigrosin R«, a namjesto kazeina može se upotrebiti gliadin, glutenin, albumin, dekstroza, gumi-arabika i slično. Prema B. F. 705484<sup>21</sup>) upotrebi se kao podslaj guma-arabika slabo bojadisana metil-modrilom. I B. F. 731478<sup>22</sup>) navodi kao topivi sloj gumi-arabiku i amonijev kazeinat. Na taj se sloj staloži sloj »Carnauba«-voska ili triklornaftalin obojen crno nigrozinom ili crnilom za ulje iz otopine u alkohol-acetonu ili CCl<sub>4</sub>.

Du Pont u U. S. P. 2,182794<sup>23</sup>) navodi kao veziva za antihalo-slojeve 2—6% otopinu polimernog aminospoja, koji nije u vodi ili NH<sub>4</sub>OH topiv, ali je topiv u slabim kiselinama. Osobito: desacetilirani hitin, piperidilmetilzein i polimerizirane aminoalkolestere akrilne kiseline. Otopi se na pr. 4 g desacetiliranog hitina u smjesi 60 ccm vode, 4,75 g mliječne kiseline i 30 g alkohola i tome doda 1,25 g nigrozina.

#### Umjetne smole i neki polimeri

I. G. F. u D. R. P. 584662<sup>24</sup>) daje kao primjer antihalo sloja: 10 g umjetne smole iz salicilne kiseline i paraldehida, 1 g fuksina i 100 g isobutanol. DRP 570991<sup>25</sup>) spominje umjetne smole, koje imaju bar jednu hidrosil — ili karboksil — grupu, pa su topive u alkalinim kupeljima, na pr., otopina od 250 g smole pripravljene iz fenoksoctene kiseline i CH<sub>2</sub>O u 5000 ccm alkohola služi za lakiranje antihalo-slojeva. D. R. P. 621171<sup>26</sup>) daje kao primjer za takve lakove: 10 g polistirolakrilne kiseline u 100 ccm propanola i 500 ccm isobutanol. Osim toga dolaze u obzir: nitril poliakrilne kiseline, mješoviti polimerizati: polivinil klorid — poliakrilne kiseline, n'iril poliakrilne kiseline — polistiro karbonske kiseline i polistiro-maleinska kiselina.

I. G. F., B. F. 831086<sup>27</sup>) i B. it. 365850<sup>28</sup>) preporučaju namjesto prirodnih i umjetnih smola sa slobodnim — COOH — grupama, koje mogu štetno djelovati na emulziju, smole koje imaju tu grupu u obliku anhidrida, na pr. kondenzacione produkte vinilklorida ili vinilbutilnog estera s anhidridom maleinske kiseline.

Patent D. M. Mc. Queen-a i Du Pont, U. S. P. 2,462527<sup>29</sup>) predviđa makromolekularni acetal hidroksil-polimera s mnogo — CH<sub>2</sub>CHOH — grupa, koje se u lancu ponavljaju, a sadržavaju uz aldehid i jednu —COOZ ili —SO<sub>3</sub>Z— grupu, koja ih čini topivim, gdje Z znači vodik ili u vodi topiv kation.

U izvještaju B. I. O. S. br. 1355, str. 8. spominje se »MS« supstanca iz 25 kg maleinskog anhidrida, 8 kg limunske kiseline 10 kg triacetina i 17 kg »Serikose« (str. 91. istog B. I. O. S.-a)\*, što se grije na 100—105°

\* Vrsta acetylceluloze

tri sata pod povratnim hladilom uz miješanje. Onda se ohladi, precipitira u vodu, pere i suši.

Na str. 9, ima meniviskol (»MV«), koji se sastoji iz 60% metilpolimetakrilata i 40% poliakronitrila.

Te tvari služe za antistatički sloj.

#### U glavnom esteri i eteri celuloze

Kodakov B. F. 734808<sup>30</sup>) upotrebljava kao antihalo-sloj topivi derivat celuloze, na pr. acetolaktat celuloze. Kodak, U. S. P. 1,884035<sup>31</sup>) daje propis za antihalo sloj: 5 dijelova Na-celuloze ftalata 4,5 d. »Krystall-violett-a 6 B«, 2 d. tartrazina, 0,2 d. glicerina, 0,1 d. saponina i 100 d. vode.

Kodak u B. P. 410286<sup>32</sup>) navodi kao vezivo za antihalo-sloj kod celuloid-filma u vodi topive soli estera celuloze s dikarbonskim kiselinama, na pr. mono-, di-, ili tri-etanol-aminske soli celuloze-ftalata, -sukcinata, -diglikolata. Nadalje alkalijske ili oksialkilamino-soli kiselih estera: celulozeacetat-diglikolata, -dilaktata, -dihidrakilata i -tiodiglikolata. Kodakov U. S. P. 2,000587<sup>33</sup>) spominje još mješovite estere: acetatftalat-, acetat propionatftalat- i acetatsukcinat- celuloze. Ovi esteri mogu služiti i kao zaštitni sloj preko antihalo-sloja.

Kodakov U. S. P. 1,994596<sup>34</sup>) dodaje još zaštitnom sloju iz celuloze derivata ftalanil ili ksanthidrol kao sredstvo za apsorpciju ultraljubičastih zraka. Prema Kodakovom U. S. P. 1,950890<sup>35</sup>) film se najprije na površini saponificira 0,1% otopinom NaOH ili Na<sub>2</sub>S u CH<sub>3</sub>OH ili C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Na to se nalije sloj, koji se sastoji pretežno od boje (na pr. nigrozina), a samo oko 25% u vodi topvog koloida (na pr. hidrolizirane želatine, celuloze acetilaktata ili celuloze acetilftalata uz ev. dodatak kazeina). Na taj obojeni sloj nalije se još lak, koji se, na pr. sastoji iz 20 dijelova sandarak-smole, 5 d. stearinske kiseline u 500 etilacetata i 500 etilnog alkohola. U Kodakovom patentu U. S. P. 1,939171<sup>36</sup>) spominje se još aceto-ksantat i -tartrat celuloze i boja »Säureblauschwarz«, a kao zaštitni sloj u vodi netopivi, a u alkalijama topivi celuloze-derivati ili proteini. Na pr. acetotartrata celuloze 50 dijelova, »Säureblauschwarz« 20 d., tartrazina 5 d, bjelančevine 20 d., saponina 1 d. i vode 903. Nakon što se sloj osušio, nanese se za zaštitu: nitroceluloze 10 d., butilacetata 200 i etilacetata 800 dijelova.

Du Pont u B. P. 523577<sup>37</sup>) upotrebljava smjesu u vodi topivih glikolata ugljikohidrata (kao glikolati škroba i celuloze i njihove Na-, K-, NH<sub>4</sub>-, Ca- i Mg-soli) i topivih sulfonata jednovaljanih alifatskih alkohola (kao oktil-, decil- dodecil- sulfat i Na-, K-, trietanolamin-, trimetilamin- i piperidin-soli tih spojeva).

Kodakov patent U. S. P. 2,211346<sup>38</sup>) predviđa topivu prevlaku iz acetatftalata celuloze, a na njoj bojadisani sloj natrijeve soli diamilsulfosukcinata, a U. S. P. 2,211347<sup>39</sup>) isti acetat-ftalat celuloze u acetonu i metanolu, koji je bojadisan otopinom nigrozina NB u alkoholu, a sadrži još isopropilnaftalin-sulfonata. I. G. F. prema D. R. P. 703394<sup>40</sup>) upotrebljava slabo viskozni acetat celuloze, koji sadrži 49—52% octene kiseline (može se uzeti i smjesa raznih acetata tako, da im bude srednja sadržina na acetil-grupama 49—52%), a kao omekšivač može se dodati glicerintri-ftalat.

Kodak-Pathée u B. F. 867400<sup>41</sup>) smatra osobito podесnim acetat-ftalat celuloze s 20—32% acetil- i 10—38% ftalil-grupa. Taj se spoj otopi u smjesi 80—95% metanola i 5—20% vode. Mjesto acetat-ftalata

može se uzeti i metil-, etil- ftalat celuloze kao i acetat-propionat-ftalat celuloze, nadalje acetat-sukcinat i acetatmaleat. Patent iste tvrtke B. F. 868750<sup>42)</sup> preporuča tim slojevima kao dodatak za kvašenje soli estera

sulfoalifatskih d-karbonskih kiselina opće formule  $R \begin{cases} \text{COOX} \\ \text{COOX} \end{cases}$ , gdje je R

alifatički lanac s najmanje jednom sulfogrupom, a X je H-atom ili ostatak alkohola s ne više od 12 C-atoma ili fenolgrupa. Najmanje jedan X mora biti alkil- ili fenol-grupa. Kao alifatičke kiseline dolaze u obzir sulfo-jantarna, sulfo-adipinska, sulfomaleinska, sulfoglutarna i slične, a kao alkoholi metilni, etilni, butilni, heksilni i oktini alkoholi.

Du Pont u B. P. 534841<sup>43)</sup> upotrebljava u vodi netopivu a u smjesi od 50% vode i alkohola s najviše 4 C-atoma topivu etilcelulozu. Mogu se uzeti i drugi eteri celuloze pod pretpostavkom, da sadržaju 2,20—2,54 mola alkoksila na C<sub>6</sub> jedinicu molekula celuloze, a viskoznost 5% otopine u 80% toluola + 20% alkohola kod 25° da bude 45—50° cp. (centipoises). Na pr.: 97,25% alkohola, 1,5% etilceluloze, 1,25 nigrozina (Col. Index 864).

Kodakov U. S. P. 2,326056<sup>44)</sup> spominje za vodu propusne estere celuloze s 4—7 alifatskih monobazičnih kiselinskih grupa (s najviše 5 C-atoma) i samo jednom dvobazičnom na C<sub>24</sub> celuloze. Na pr. ester sadrži jednu ftalil- i 7 monobazičnih kiselinskih grupa. U. S. P. 2,326057<sup>45)</sup> ima slični sloj s amonijevom soli jedne kisele boje. U. S. P. 2,346078<sup>46)</sup> upotrebljava takav sloj kao zaštitni sloj iznad sloja boje otopljen u otapalu, koje ne otapa boju u znatnoj mjeri. Na pr. acetat-ftalata celuloze 1,5 i etilacetata (koji sadrži 13% etanola) 98,5%. Prema U. S. P. 2,333809<sup>47)</sup> dodaje se kao površinski aktivni agens još »Aerosol AY«, I U. S. P. 2,376175<sup>48)</sup> predviđa sličan sloj jako viskoznog estera celuloze s ftalnom kiselinom i niskim alifatskim kiselinama (od mravlje do maslene). Taj sloj sadržaje nestalne boje kao »Acid Magenta (800)«, »Acid Green (764)«, »Acid Blue 3 R« i sulfurirano malahitno zelenilo. Viskoznost iznosi najmanje 50 cp u 10% otopini u alkohol-acetonu (55 : 45).

#### U glavnom polivinil derivati

Kodakov U. S. P. 1,768795<sup>49)</sup> upotrebljava bojadisan polivinil-alkohol. Po Kodakovom U. S. P. 2,131747<sup>50)</sup> malije se otopina 3—8% polivinilftalata u metilnom alkoholu i butilacetatu (1 : 1). Nakon sušenja bojadiše se zgodnim bojama, na pr. »Alkaliblau B« u metilnom alkoholu i vodi. Boja se može polivinil-smoli i dodati, jer smola djeluje kao močilo (Beize) i priječi difuziju u sloj. Ako je sloj na stražnjoj strani filma, pokrije se još slojem »Carnauba«-voska.

Kodakov B. F. 864776<sup>51)</sup> upotrebljava mješovite estere polivinil-alkohola, u glavnom polivinilacetat-ftalat kao bojadisani sloj ili kao podsloj za boju. Polivinilacetat tretira se anhidridom ftalne kiseline u otapalu, kome se dodaje vode: nastaje acetoftalat, meka smola, topiva u vodi, a netopiva u alkaličnom sulfitu. Na pr. 20 (dijelova) polivinil-acetatftalata (trg. ime »Gelva«), 50 d. alkohola, 30 acetona ili 10 g »Gelve«, 90,5 alkohola, 1,5 nigrozina NB i 30 g aerosola AY. Sličan je I. G. F. B. F. 831986<sup>51a)</sup> koji upotrebljava prirodne ili umjetne smole, koje imaju kisele grupe u stanju anhidrida, a te se lako djelomično hidroliziraju (dédoublés) s pomoću alkalija u razvijaču, gdje se smole onda rastapaju. Na pr. u 10 d. acetona otopi se 6 g »Chromgrün GD« i 12 g mješovitog polimerizata vinilklorida i anhidrida maleinske kiseline. Mnogi »Agfa-color« filmovi imaju prema



izvještaju B. I. O. S. br. 1355 str. 12 zeleni sloj, kod kojega je upotrebljena boja »Bro 721« (vidi dolje kod spec. boja) u sredstvu zvanom »Povimal BA« (to je mješoviti polimer maleinskog anhidrida s vinil-acetatom). Za nitrat-film upotrebljava se »GN«, a za acetat-film »GA« sloj:

	»GN«	»GA«
Bro 721	324 g	405 g
Povimal BA	487 g	609 g
Isopropilalkohol	50 l	—
Isobutilalkohol	50 l	25 l (prije propanol)
Metilftalat	81 ccm	101 ccm
Alkohol	—	75 l

Povimal otopi se u otapalima za 2 sata kod 65° a onda se ohladi na 20—25°. Tada se doda boja, sve zajedno miješa 4 sata kod 20—28° i zatim filtrira.

U Kodakovu (B. P. 525085<sup>52</sup>) dodaju se otopini polivinil alkohola ili djelomično hidroliziranog polivinilestera još sredstva za geliranje, koja apsorbiraju ultraljubičasto svjetlo kao Na-soli β-naftilsalicilamida, salicilanilida, di (3-oksi-2-naftoil)-benzidida, 3-oksi-2-naftoilanilida, di-salicilbenzidida.

Du Pont u U. S. P. 2.203767<sup>53</sup>) upotrebljavaju smjesu sulfata alifatskih alkohola s više od 8 C-atoma i polivinilalkohola po Staudingeru. Na pr. 40 g polivinilalkohola + 35 g Na-oleilsulfata + 40 g nigrozina + 3500 cm vode i 500 ccm alkohola.

U. S. P. 2.448507, 2.448508, 2.448525, 2.448542 i 2.448552<sup>54</sup>) svi od 7. sept. 1948. tvrtke »du Pont de Nemours & Co« upotrebljavaju vinilpiridin polimere. Oni se pripravljaју polymerizacijom 1-, 2- ili 3-vinilpiridina (ili njegovih homologa s alkilima od 1—4 C-atoma). Polymerizacija izvodi se u vodenoj otopini mineralnih kiselina uz prisutnost peroksi katalizatora kod temperature od 20—50° u 10 do 200 sati. Polimer se taloži alkalijama, pere i suši. Najbolji je materijal iz nesupstituiranog 1- ili 2-vinilpiridina. Monomeri, koji su prikladni za kopolymerizaciju s monomernim vinilpiridinom jesu stiroi, akrilni esteri i amidi (i 1-alkil-supstituirani), akrilonitrili i metakrilonitrili. Antihalo sloj može se prirediti pomoću otopine u metanolu. Prema pat. br. 2.448507 može se naliti najprije podsloj od čistog 2-vinilpiridin polimera, onda antihalosloj i na koncu antiabrazioni sloj iz u vodi topivog kazeina. Po pat. br. 2.448508 sastoji se antihalo-sloj iz hidroliziranog etilen-vinilacetat kopolimera i boje. U pat. br. 2.448525 spominju se međuslojevi iz dietilen glikol boriborata i emulzije srebrenih halogenida u polivinil-mediumu. Budući da je vinilpiridin-polimer netopiv u vodi, a topiv u 1% octenoj kiselini može služiti za fabrikaciju višeslojnih filmova, koji se za vrijeme ili nakon izradbe mogu rastaviti.

Ista tvrtka<sup>54a</sup>) upotrebljava za sloj, koji se može skinuti, polivinilacetale sa slobodnim ili neutraliziranim SO<sub>3</sub>H- ili COOH-grupama (U. S. P. 2.462527), a za Röntgenfilm osim toga i u vodi topive derivate celuloze sa slojem ugljika u kazeinu ili želatini optičke gustoće 4—7 (U. S. P. 2.462534).

### Specijalne boje za antihalo-slojeve

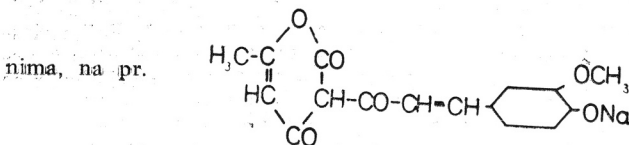
I. G. F. D. R. P. 541118<sup>55</sup>) preporuča namjesto aurina i sličnih boja, koje bojadisu razvijач benzaurin i njegove derivate grupe dioksitriphenil-metana, koji gube boju u razvijачu. Prema D. R. P. 512613<sup>56</sup>) treba u tu svrhu uvesti jednu ili više —COOH-grupa. I sama otopina takvih

boja u alkoholu, pokrivena tankim slojem »Carnauba« voska, parafina ili stearina može prema I. G. F. D. R. P. 547599<sup>87)</sup>, služiti kao antihalo sloj. D. R. P. 561721<sup>88)</sup> precizira, da se na pr. podloga iz nitroceluloze namaže benzaurinom u isobutanolu. I. B. P. 551213<sup>89)</sup> A. G. Tulla predviđa takve u vodi netopive boje otopljene u hlapivim organskim otapalima, koje izgube boju u lužnatim otopinama.

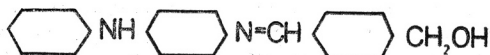
Prema I. G. F. B. F. 703987<sup>90)</sup> mogu se tako upotrebiti i boje, koje se dobiju reakcijom furfurola na dva molekula 1-oksi-4-aminobenzola ili njegovih derivata. Prema D. R. P. 576819<sup>90)</sup> mogu se na pr. dobiti takve boje, ako se k 96 dijelova furfurola u 1000 d. vode doda otopina od 137 d. 1-oksi-4-aminobenzolklorhidrata u vodi. Nakon dodatka 136 d. kristalizovanog Na-acetata u 400 d. vode izluči se za kratko vrijeme kondenzacioni produkt. Isto se tako i prema I. G. F. BF 711402<sup>91)</sup> mogu upotrijebiti sintetske obojene smole, što nastaju kondenzacijom heterocikličkih kvaternarnih baza sa slobodnom metilnom skupinom i supstituiranih aromatičnih aldehida. (Te se boje mogu metnuti i u želatinu).

K o d a k o v B. P. 390093<sup>92)</sup> predviđa koloidalnu otopinu indofenol-boja, na pr. s p-aminodimetilaminhidrokloridom kao antihalosloj. I. G. F. u B. P. 396646<sup>93)</sup> daju propis za primjer jedne antihalo boje: 12,8 g malonilkarbamide i 22 g 4-dimetilaminobenzaldehid-2-sulfokiseline otope se zajedno u vrućoj vodi i zakuhaju. Nastaje kondenzacioni produkt; kristalne iglice boje, koja ide od crvene do zelene. Nadalje u D. R. P. 518363<sup>94)</sup> kondenzacione produkte kinaldinbrometilata i p-dimetilaminobenzaldehida i kinaldinmetilsulfata i 4,4' difenildialdehida.

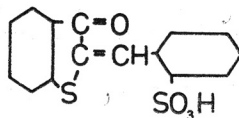
Tvrtka O. Perutz u D. R. P. 599570<sup>95)</sup> navodi soli kondenzacionih produkata dehidracet-kiseline s aromatičkim aldehydima odnosno keto-



Gevaert u D. R. P. 744663<sup>96)</sup> dobiva boje kondenzacijom aromatičnih ili heterocikličkih aldehida (ev. supstituiranih) sa zgodno supstituiranim anilinima ili aminima. Na dobivene produkte djeluje koja organska kiselina ili fenol, da se mogu stvarati soli. Može se na pr. pustiti, da djeluje salicilna kiselina na spoj:

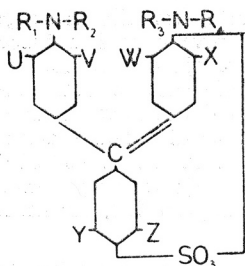


I. G. F. u D. R. P. 594208<sup>97)</sup> daje kao primjer boju:



koja nastaje, ako se k 25 g benzaldehid-o-sulfonat-natrija, 15 g oksitio-naftena zagrije u 150 cm<sup>3</sup> alkohola i doda 2 cm<sup>3</sup> piperidina. I. G. F. u D. R. P. 616007<sup>98)</sup> spominje trifenilmetanske boje, koje imaju neposredno

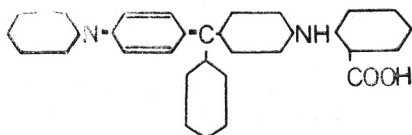
na benzolovom prstenu jednu ili više sulfoalkil-grupa, a u B. F. 776462<sup>69</sup>) boje opće formule:



gdje su R alifatički ili ciklički ostaci, a U, V . . . Z vodik ili kod boja uobičajeni supstituenti.

Kodakov U. S. P. 2,150695<sup>70</sup>) spominje trifenilmetan-derivate »Äthylgrün« i »Säureviolett RS 4«.

I. G. F. u B. It. 381108<sup>71</sup>) navodi neke trifenilmetanske boje, koje se izvode od difenilamina. Navedeno je pet konstitucionih formula, na pr.



P. Glafkidès<sup>71a</sup>) spominje još kao boje, koje gube boju u alkalijama »vert de méthyle (n° 684), vert sulfo (n° 669), Hoechst New Blue (n° 708) i Benzyl violet 4B (n° 697«). Ovdje bi se mogla navesti i specijalna Agfina boja za antihalo-slojeve »Bro 721« prema izvještaju B. I. O. S. 1355 str. 90. Dobiva se: 1) dimetoksitriphenilmetan dodavanjem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kap po kap hladnoj smjesi anizola i benzaldehida u koncentrovanoj octenoj kiselini. — 2) dimetoksitriphenilmetan oksidira se s pomoću PbO<sub>2</sub> u octenoj kiselini na dimetoksitriphenilkarbinol. — 3) taj se suši grijanjem kod 110°C i onda pusti da reagira s 6-klor-3-aminobenzojevom kiselinom, što daje boju. Boja se ekstrahira vodom i čisti otapanjem u NaOH i ponovnim taloženjem s HCl.

Soc. Lumière u B. F. 930168<sup>72</sup>) navodi opću formulu: p-R<sub>2</sub>N C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> C (OH) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NR<sub>2</sub>-p) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>XY, gdje su X i Y kisele grupe u orto-položaju k ugljiku s OH-grupom, a specifičirana je boja bis (4 dietilamino) (3,5 dikarboksifenil) karbinol.

Gen. Aniline & Film. Corp., U. S. P. 2,282890<sup>73</sup>) daje opću formulu:

1 [(p-R<sub>1</sub>XNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (p Z C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> C) : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : YR<sub>2</sub>-4, gdje R znače fenil- ili benzil-radikale, X alkil ili H. Y tercijski ili kvaternarni most N-atoma, a Z znači H, nitro-, sulfo- ili karboksil-grupu.

Kodakov U. S. P. 2,304890<sup>74</sup>) spominje spoj:

(p — Me HNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe CH<sub>2</sub>C Me (OH) PO (OH)<sub>2</sub>] C = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : N (Cl) Me CH<sub>2</sub> C Me (OH) PO (OH)<sub>2</sub>, ali opisuje i spojeve, koji se dobiju kondenzacijom leukoantrakinona, s aminima opće formule H<sub>2</sub>N C R R<sub>1</sub> CH<sub>2</sub> COR<sub>2</sub>, gdje su R alkili. Kondenzacija se izvodi u vodi, etanolu, butanolu, piridinu ili dimetilaminu. Neki se leuko-spojevi oksidiraju u reakcionoj smjesi zrakom, Na-perboratom, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ili nitrobenzolom, ili se leuko-boja baci u vodu i oksidira s takvim sredstvima za oksidaciju. Može

se upotrijebiti leukokinizarin, leuko-1-hidroksi-4-amino-antrakinon, leuko-1-metoksi-4-aminoantrakinom, leuko-1-klor ili (Br) antrakinon i leuko-1-hidroksi-4-klorantrakinom.

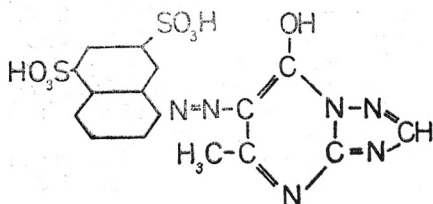
K o d a k o v U. S. P. 2,322006<sup>75</sup>) upotrebljava metil-crvenilo ili druge boje u želatini, koje su u neutralnom stanju slabo topive u vodi, a dobro topive u organskim otapalima, dok se u razvijaju stvaraju u vodi laki topivi spojevi. Neutralni oblik boje miješa se s butilacetatom i tritolilfosfatom emulgirajući mješavinu u vodenoj otopini i dodavajući emulziju otopini želatine. R. B. Collins u B. P. 545529<sup>76</sup>) veže diazotirane amine sa sintetskim smolama tipa fenolformaldehida I. G. F., B. F. 809681<sup>77</sup>) spominje kao boje podesne za materijal, koji se ispituje foto-stanicama: »Chrysoidin G extra konz., Cerasin, Orange G, Enchtgrün CR, Anthosin 5 B i Neophosphin G«.

B. Gaspar u B. P. 488093<sup>78</sup>) sulfurira karbocijamin-boje, na pr., 1g benzioicarbocijamin-1-etil-p-toluolsulfonata grije se 4 sata na 110—130° u 4 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sp. tež. 1,84) i 2 ccm oleuma (66% SO<sub>3</sub>). Prema B. P. 506385<sup>79</sup>) upotrebljava on polimetinske boje s prstenima, u kojima su CO-grupe u susjedstvu s polimetinskim lancem. Takvi prsteni su na pr. pirazon, isoksazon, barbiturna i tiobarbiturna kiselina i njihovi substitucioni produkti.

I. G. F. u B. P. 834340<sup>80</sup>) upotrebljava biuret-reakciju, za dobivanje boje, a u slučaju želatine može se upotrijebiti i njezin vlastiti sadržaj na albuminima za stvaranje boje.

Prema B. F. 835308<sup>81</sup>) služe Cu, Co, Fe, Mn, Al i Cr-soli organskih polioksi-spojeva kao boje. Mogu se upotrijebiti: manit, arabit, manoz, arabinoza, saharoza, maltoza, limunska i mukonska kiselina. Ove i biuret-boje osobito su otporne protiv difuzije, a nestaju u kiselom fiksimu.

N. Heimbach i Gen. Aniline & Film Corp. u U. S. P. 2,390707<sup>82</sup>) navode također boje otporne protiv difuzije, a to su srebrne soli derivata hidroksiazaindolizina. Na pr. 6-(5,7-disulfo-1-naftilazo)-7 hidroksi-5-metil-1, 3, 4 triazaindolizin:



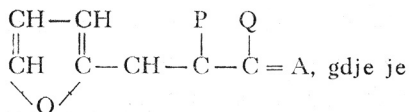
Pripravlja se diazotiranjem 30,3 g 1-naftil-amin 5,7-disulfonske kiseline vezanjem s 13 g etilacetoacetata u otopini 8 g NaOH kod 0° i taloženjem s Na-acetatom. Dobiveni produkt kuha se u ledenom octu s 8,4 g 3-amino 1, 2, 4 triazola. Ag-sol je duboko žuta.

T. R. Thompson i Gen. Aniline & Film Corp. prema U. S. P. 2,461484<sup>83</sup>) dobivaju boje djelovanjem aromatičkih aldehida na pirilium- ili benzopirilium soli s aktivnom -CH<sub>3</sub>-grupom.

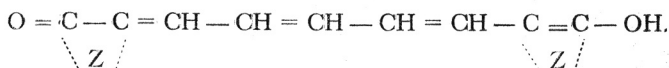
Na pr. 5,47 dijelova: 7-hidroksi-4-metil-2-fenilbenzopirilium klorida 3,5 p-dimetilaminobenzaldehida, 60 dijelova ledenog octa i 30 dijelova anhidrida octene kiseline griju se pod povratnim hladilom 30 minuta. S eterom ispadaju 8,02 dijela 4-(4-dimetilamino-stiril)-7-hidroksi-2 fenilbenzopirilium-klorida. Dano je više primjera. Tako na pr. 2,4 difenil-6-(4-dimetilaminostiril) pirilium sulfoacetat daje u želatini zeleni sloj.

Prema U. S. P. 2,461485<sup>84</sup>) postupaju oni isto tako i sa ksantilium-solima. Na pr. 3,9 dihidroksi-6-(p-metoksistiril)-ksantilium-klorid daje u smoli vinilklorida i maleinskog anhidrida crveno-narančasti sloj.

Tvrtka Gevaert<sup>84a</sup>) prema B. F. 953529 upotrebljava otopine spojeva, koje dobiva iz aromatičkih amina i spojeval opće formule



P = CN, —CO<sub>2</sub>H, karbalkoksi . . . . Q = acil, aril, alkilamino arilamino, —OH . . . ., a A = halkogen (više primjera), a prema B. F. 955748 podesne su nesimetrične oksonol boje opće formule:



### Zaštita trajnim bojadisanjem čitave podloge

Kod kino-filma ta se zaštita danas najviše upotrebljava, ali o tom nema nijednog patenta. Takva zaštita nije potpuna, jer bi se prejakim obojenjem previše produljilo kopiranje, no u većini je slučajeva ona dostatna. Obično se oboji do gustoće 0.25 ili 0.3, no kako stvaraju halo samo one zrake, koje se totalno reflektiraju, a te prolaze koso kroz sloj nosioca, to je za njih gustoća otprilike 0,75—0,90. Obojenje mora biti približno neutralno sivo, jer bi se inače mijenjala gradacija kod kopiranja.

To se može postići osim sa crnim bojama i miješanjem dviju ili više boja. Osim već spomenutih mogle bi možda služiti i one na str. 9 izvještaja B. I. O. S. br. 1355, kao »Lackschwarz extra«, »Flavazin E i GL ekstrakonz«, »Rhodaminponceau G extra« i »Anilinblau BB«.

### Zaštita na principu interferencije svjetla

Na koncu bi se moglo još spomenuti da je F. Jentzsch<sup>85</sup>) predložio, da se filmovi snabdiju antirefleksnim slojevima na principu interferencije svjetla kao kod modernih fotografskih objektivna, a Kodak i E. K. Carver, U. S. P. 2,391,127<sup>86</sup>) su to patentirali, no nisu specificirali za to potreban materijal. Kodak—G. F. Nadean U. S. P. 2,481,770<sup>87</sup>) je konkretniji. On spominje više lamelarnih slojeva, od kojih najmanje jedan sadrži više od 30% soli fluora niskoga n (eksponenta loma); on je najmanje za 0,08 niži od eksponenta nosioca sloja.

No čini se, da je to već predviđeno u članku F. Jentzsch-a, koji kaže, da se može uzeti više slojeva, tada nastane t. zv. nehomogeni sloj s kontinuirano promjenljivim indeksom loma. Teoretski nema uopće refleksije, ako je indeks pomoćnog sloja jednak korijenu indeksa loma nosioca.

### LITERATURA

- <sup>1</sup>) E. Stenger u. H. Staude: Ergebnisse der angew. phys. Chemie VI. (Fortschritte der Photographie II), Leipzig 1940., str. 318—326.
- <sup>2</sup>) L. P. Clerc: Structure et propriétés des couches phot., Paris 1939., str. 19/20.
- <sup>3</sup>) Dr. W. Schneider u. Dr. F. Luft: Moderner Lichthofschutz. Phot. Korr., 71, 138 (1935). (Iz tog članka uzete su i slike).
- <sup>4</sup>) D. R. P. 545745: Sc. et Ind. phot., 4, 381 (1933).
- <sup>5</sup>) B. P. 421721: Chem. Zentr., 1935, II, 175.
- <sup>6</sup>) B. It. 331160: Chem. Zentr., 1937, I, 3755.
- <sup>7</sup>) D. R. P. 610432: Chem. Zentr., 1935., II, 175.
- <sup>8</sup>) Kinofotchim. promišlj., 6, 42—45 (1940); prema Chem. Zentr., 1940, II, 3140.
- <sup>9</sup>) B. P. 385832: Chem. Zentr., 1933, I, 2634.

- 10) B. F. 802014: Chem. Zentr., 1936, II, 3975.  
 11) B. P. 499768: Chem. Zentr., 1939, I, 4715.  
 12) B. F. 850851: Chem. Zentr., 1940, II, 2851.  
 13) Sc. et Ind. phot. 3, 118 (1932).  
 14) B. P. 847329: Chem. Zentr., 1940, I, 2428; slično D. R. P. 709488: Chem. Abs., 37, 3004 (1943).  
 15) B. P. 548411: Chem. Abs., 38, 313 (1944).  
 16) U. S. P. 2,161364: Chem. Zentr., 1939, II, 1824.  
 17) U. S. P. 2,275817: Chem. Abs., 36, 4043 (1942).  
 18) Astrophys. JI, 74, 85 prema Sc. et Ind. phot., 3, 107 (1932).  
 19) U. S. P. 2,278457: Sc. et Ind. phot. 17, 187 (1946).  
 20) U. S. P. 2,036440: Chem. Zentr., 1936, II, 1107.  
 21) B. F. 705484: Sc. et Ind. phot., 3, 262 (1932).  
 22) B. F. 731478: Sc. et Ind. phot., 4, 380 (1933).  
 23) U. S. P. 2,182794: Chem. Zentr., 1940, I, 3218.  
 24) D. R. P. 584662: Chem. Zentr., 1933, II, 3228.  
 25) D. R. P. 570991: Chem. Zentr., 1933, I, 2634.  
 26) D. R. P. 621171: Chem. Zentr., 1936, I, 1780.  
 27) B. F. 831086: Chem. Zentr., 1938, II, 4167.  
 28) B. It. 365850: Chem. Zentr., 1940, I, 1791.  
 29) U. S. P. 2,462527: Chem. Abs., 43, 4166 (1949).  
 30) B. F. 734803: Chem. Zentr., 1933, I, 888.  
 31) U. S. P. 1,884035: Chem. Zentr., 1933 I, 363.  
 32) B. P. 410286: Chem. Zentr., 1934, II, 1723.  
 33) U. S. P. 2,000587: Chem. Zentr., 1936, I, 1780.  
 34) U. S. P. 1,994596: Chem. Zentr., 1935, II, 175.  
 35) U. S. P. 1,950890: Chem. Zentr., 1934, II, 552.  
 36) U. S. P. 1,939171: Chem. Zentr., 1934, I, 1435.  
 37) B. P. 523577: Chem. Zentr., 1941, II, 2048.  
 38) i 39) U. S. P. 2,211346/7: Chem. Zentr., 1941, I, 163.  
 40) D. R. P. 703394: Chem. Zentr., 1941, II, 152.  
 41) B. F. 867400: Chem. Zentr., 1942, I, 3167.  
 42) B. F. 868750: Chem. Zentr., 1942, I, 3167.  
 43) B. P. 534841: Chem. Zentr., 1943, I, 242.  
 44) i 45) U. S. P. 2,326056/7: Chem. Abs., 38, 314 (1944).  
 46) U. S. P. 2,346078: Chem. Abs., 38, 4874 (1944).  
 47) U. S. P. 2,333809: Chem. Abs., 38, 2282 (1944).  
 48) U. S. P. 2,376175: Chem. Abs., 39, 4558 (1945).  
 49) U. S. P. 1,768795: Sc. et Ind. phot., 3, 188 (1932).  
 50) U. S. P. 2,131747: Chem. Zentr., 1939, I, 315.  
 51) B. F. 864776: Chem. Zentr., 1941, II, 2523.  
 51a) B. F. 831086: Sc. et Ind. phot., 12, 43 (1941).  
 52) B. P. 525085: Chem. Zentr., 1942, I, 1335.  
 53) U. S. P. 2,203767/8: Chem. Zentr., 1941, I, 324.  
 54) U. S. P. 2,448507, 2,448508, 2,448525, 2,448542, 2,448552: Chem. Abs., 43, 58—54 (1949).  
 54a) U. S. P. 2,462527 i 2,462534: Chem. Zentr., 1956, I, 247.  
 56) D. R. P. 512613: Sc. et Ind. phot., 3, 34 (1932).  
 57) D. R. P. 547599: Sc. et Ind. phot., 4, 94 (1933).  
 57) D. R. P. 547599: Sc. et Ind. phot., 4, 94 (1933).  
 58) D. R. P. 561721: Chem. Zentr., 1932, II, 3990.  
 59) B. P. 551213: Chem. Abs., 38, 2280 (1944).  
 60) D. R. P. 576819: Chem. Zentr., 1933, II, 488 i B. F. 703987: Sc. et Ind. phot 3, 258 (1932).  
 61) B. F. 711402: Sc. et Ind. phot. 3, 188 (1932).  
 62) B. P. 390093: Chem. Zentr., 1933, II, 488.  
 63) B. P. 396646: Chem. Zentr., 1933, II, 2784.  
 64) D. R. P. 518363: Chem. Zentr., 1933, II, 1292.  
 65) D. R. P. 599570: Chem. Zentr., 1934, II, 2940.  
 66) D. R. P. 744663: Sc. et Ind. phot., 17, 187 (1946).  
 67) D. R. P. 594208: Chem. Zentr., 1934, I, 3694.  
 68) D. R. P. 616007: Chem. Zentr., 1935, II, 3623.  
 69) B. F. 776462: Chem. Zentr., 1935, II, 175.  
 70) U. S. P. 2,150695: Chem. Zentr., 1939, I, 4715.  
 71) B. It. 381108: Chem. Zentr., 1942, II, 619.  
 71a) P. Glafkidès: Chimie photographique, Paris (P. Montel), 1949, str. 290.  
 72) B. F. 930168: Chem. Abs., 43, 4966 (1949).  
 73) U. S. P. 2,282890: Chem. Abs., 36, 6098 (1942).  
 74) U. S. P. 2,304890: Chem. Abs., 37, 2672 (1943).  
 75) U. S. P. 2,322006: Chem. Abs., 37, 6570 (1943).  
 76) B. P. 545529: Chem. Abs., 37, 1342 (1943).  
 77) B. F. 809681: Chem. Zentr., 1937, I, 4188.  
 78) B. P. 488093: Chem. Zentr., 1939, I, 2543.  
 79) B. P. 506385: Chem. Zentr., 1939, II, 2008.

- 80) B. F. 834840: Chem. Zentr. 1939, I, 2711.  
 81) B. F. 835308: Chem. Zentr., 1939, I, 2711.  
 82) U. S. P. 2,390707; Chem. Abs., 40, 2079 (1946).  
 83) i 84) U. S. P. 2,461484/5; Chem. Abs., 43, 6100 (1949).  
 84a) B. F. 953529 i 955748: Chem. Zentr., 1950 II, 847/8.  
 85) Z. wiss. Phot 41, 251/2 (1942); prema Chem. Zentr., 1943, II, 700; Chem. Abs., 38, 2576 (1944).  
 86) U. S. P. 2,391127; Chem. Abs., 40, 1103 (1946).  
 87) U. S. P. 2,481770; Chem. Abs., 44, 472 (1950).

## RESUMÉ

### La protection des couches sensibles photographiques contre le halo

Mate Mudrovčić

Après avoir décrit la formation, les caractéristiques et la mesure d'efficacité de la protection des couches sensibles photographiques contre le halo dû à la diffusion et celui dû à la réflexion totale, l'auteur essaye de faire la revue systématique des brevets cités de 1932 jusqu'à 1949 en les classifiant en groupes suivants: protection par la sous-couche d'une émulsion peu sensible; par  $MnO_2$ ; par l'argent colloïdal et par  $Ag_2S$  ( $Ag_2Se$ ,  $Ag_2Te$ ). Les supports (porteurs) de la couche colorée sont divisés en groupes suivants: supports basés principalement sur les résines naturelles, a gélatine, la gomme arabique; sur les résines synthétiques et quelques polymères; sur les esters et éthers cellulosiques; sur les dérivés polyvinyliques. Ensuite l'auteur rend compte des couleurs spéciales pour les couches antihalo et finalement de la protection par les couches antireflètes (interférencielles).

## O PITANJU SNABDIJEVANJA NAŠE KEMIJSKE INDUSTRIJE AROMATSKIM SIROVINAMA

Per Gustavson

Privredna bogatstva FNRJ: rude, šume, poljoprivredni proizvodi, ugljen i električna energija iz hidrocentrala, — dozvoljavaju široki razvoj velike kemijske industrije. Polukolonijalni način gospodarenja u našoj zemlji nije međutim u prošlosti dozvoljavao ravnomjerni i organski razvoj te industrije, tako da danas raspoložemo razmjerno dobro izgrađenom elektrokemijskom industrijom, te industrijom osnovnih anorganskih kemikalija i kemijskom industrijom drveta, no bez obzira na male kapacitete tih postojećih tvornica i na njihovu katkada veliku tehničku zaostalost — manjka nam niz osnovnih karika u lancu dobro razvijene kemijske industrije. To su u prvom redu moderne sinteze organske kemije i dušičnih spojeva. Naša se zemlja podizanjem općeg kulturnog standarda neće moći zadovoljiti prirodnim izvorima za podmirivanje svojih potreba i stoga diskusija o velikim kemijskim sintezama u našoj zemlji nije samo akademska stvar, već ozbiljna i nužna potreba. Već nam prvi petogodišnji plan postavlja zadatke, koji zadiru u to područje: — sjetimo se samo zaduženja na području proizvodnje metanola i plastičnih masa.

Tokom ostvarivanja tih zadataka osjećamo zaostalost ostalih pomoćnih grana kemijske industrije i pred nama stoje veliki naponi za uklanjanje tih nedostataka. Sinteza plastičnih masa se na pr. ne sastoji samo u proizvodnji samih masa, već i u proizvodnji glavnih i pomoćnih sirovina. Kod ovih se katkada radi o fabrikacionim procesima, koji ni u čemu po svojoj složenosti ne zaostaju za glavnim postupkom kondenzacije ili polimerizacije. Te se pomoćne operacije međutim moraju svladati, kako bi se osigurala glavna proizvodnja. Iz prošlosti u tom pogledu nismo naslijedili nikakvih postrojenja niti iskustava.

Drugi primjer — sinteza metanola — po mnogobrojnosti svojih problema ne zaostaje za prvim. Od problema rasplinjavanja ugljena radi dobivanja plina za sintezu pa do pitanja prerade glavnih i otpadnih produkata sinteze sukobljujemo se ovdje s cijelim nizom praktičkih poteškoća, koje u glavnom imaju svoj uzrok u tome, što nam manjkaju pomoćne grane kemijske industrije.

Rješavanju tih sporednih problema nužno se mora pristupiti istodobno s ostvarivanjem glavnog zadatka. Iako je to veliki napor za naše danas još malobrojne kadrove, te će se poteškoće svakako svladati i u pogledu podizanja općeg nivoa naše kemijske industrije možemo takav razvoj samo pozdraviti. No postoje neki osnovni problemi, koji do sada još nisu dovoljno oštro formulirani i koji bi, ako se ne riješe, mogli postati ozbiljnom zaprekom za dalji razvoj naše kemijske industrije. Mi ne možemo ići isključivo putem izgradnje modernih postupaka, a da nismo podigli one osnovne industrije, za koje u našoj zemlji imamo preduslove, a koje nisu u prošlosti izgrađene samo zato, što je inostrani kapital te uslove u nekim drugim zemljama smatrao povoljnijima nego kod nas.

Među tim se problemima uz sintezu dušičnih spojeva ističe industrija za proizvodnju aromatskih ugljikovodika. Pomanjkanje takve industrije zadavat će nam baš prilikom ostvarivanja onih velikih sinteza, o kojima smo prije govorili, sve više briga.

Ako pogledamo historijski razvoj kemijske industrije, onda ćemo vidjeti, da su se veliki proizvodni centri formirali u rajonima bogatim na ugljenu. Kod toga ugljen nije samo igrao ulogu izvora energije, već je služio i za proizvodnju glavnih sirovina, bilo katrana od švelovanja ili koksovanja, bilo plinova za sinteze i hidriranja. Katran kamenog ugljena odnosno njegovi destilacioni produkti, aromati, su kolijevka organske kemije. Kod nas takva industrija tako reći i ne postoji. Raspoložive količine katrana u našoj zemlji su male; preradbena industrija stoga također nije razvijena. Svaki naš projekat, koji za ostvarenje svog proizvodnog procesa treba veće količine aromatskih ugljikovodika, mora zato unaprijed računati s uvozom dotičnih sirovina. Razvojem kemijske industrije ta će se neprilika svake godine jače ispoljavati.

Držimo stoga, da bi pitanje dobivanja aromatskih ugljikovodika iz domaćih sirovina kod nas trebalo da postane jednim od najvažnijih problema industrijskih i naučnih ispitivanja na području kemije.

Prije nego pogledamo moguće izvore aromatskih ugljikovodika, razmotrimo kratko, koju važnost oni imaju za naše konkretne i perspektivne planove.

Među aromatske ugljikovodike kao sirovine ubrajamo benzol, toluol, ksilole, naftalin, antracen i neke od njihovih supstituiranih homologa, u koliko se oni mogu dobivati neposredno iz izlazne sirovine. Ovamo treba ubrajati i fenol, koji se najvećim dijelom dobiva iz katrana, no velike potrebe na toj sirovini dovele su već i do sintetskih postupaka u industrijskim razmjerima. Konačno se ne smiju podcijeniti niti razne smole i ulja na bazi aromatskih ugljikovodika. Ovi se produkti troše u velikim količinama kod fabrikacije izolacionih proizvoda za građevinarstvo i cestogradnju, elektroda za električnu i elektrokemijsku industriju, briketa, naliča i t. d.

Prvi veliki potrošač aromatskih ugljikovodika bila je industrija boja i lijekova. U našoj se zemlji ta industrija nalazi tek na početku svog razvoja. Ona ni nakon potpune izgradnje neće trošiti naročito velike količine aromata, sve ako joj i pribrojimo i ostale produkte sitne organske sinteze, kao na pr. konzervanse, vulkanizatore, laboratorijske kemikalije,



pomoćne preparate za razne ostale industrije i t. d. Prema mogućem potrošku od nekoliko tisuća tona aromata svih vrsti naša je današnja proizvodnja od svega nekoliko stotina tona svakako veoma malena. Treba naglasiti, da se ovdje u glavnom radi o potpuno čistim i kemijski točno definiranim sirovinama.

Kod aromatskih otapala taj uslov ne mora u toj mjeri biti ispunjen. Potrošak tih otapala može također dostići red veličine od tisuću tona; no u slučaju da se pokaže veća potreba za nekim specijalnim produktima ili postupcima, mogao bi taj potrošak biti i veći. Predvidivu potrebu na aromatskim otapalima možemo vrlo teško procijeniti, pogotovo kad uvažimo, da će potrošak ovisiti o nekoj vrsti »politike otapalima«. Mogućnost zamjena su na tome području velike, te je potrebno računati i s drugim otapalima, koje možemo racionalno i ekonomično proizvoditi. Kao otapala aromatskog karaktera upotrebljavat ćemo prvenstveno substituirane benzole i hidrirane više arome, t. j. spojeve, koji većinom nisu neposredno upotrebivi za kemijske sinteze. Ti produkti nužno otpadaju pri raznim postupcima za proizvodnju aromatskih sirovina. Za njih će se morati naći potrošnja, no oni su od drugorazrednog značaja i radi njih se predvidivo neće podizati veliki kapaciteti, ako ne postoji potreba za glavnim produktima (benzolom, toluolom, naftalinom i t. d.).

Mogući potrošak benzola kao motorskog goriva je tako reći neograničen, no tekuća goriva proizvodit ćemo po svojoj prilici na drugi jeftiniji način. Benzol za tu svrhu dolazi samo onda u obzir, ako ga prilikom proizvodnje aromatskih sirovina otpada više nego je potrebno za kemijsku industriju. Ovo je moguće, ako se pokaže potreba, da se koji drugi aromatski ugljikovodik, koji nastaje u istom procesu, (na pr. naftalin), traži u većim količinama, a da za otpadajući benzol ne postoje dovoljni kapaciteti za preradu. Nije vjerojatno, da bi se novi kapaciteti za proizvodnju aromata odmjerili tako, da bi se namjerno proizvodio suvišak benzola, koji bi služio kao motorsko gorivo. Potreba za upotrebom stanovitog postotka benzola u benzinu mogla bi nastati tek onda, ako s obzirom na raspoložive sirovine ili tehnološke postupke ne bismo bili u stanju, da proizvodimo benzin s dovoljnim oktanskim brojem. No i u tom slučaju postoje druga tehnička pomagala za poboljšanje kvalitete benzina.

Veoma velike količine aromata trošit će se za proizvodnju insekticida. Nije potrebno naglasiti, od kolike su važnosti ta sredstva za našu poljoprivredu i šumarstvo. Najnoviji preparati te vrsti — D.D.T. i Gam-mexan — baziraju na benzolu kao jednoj od glavnih sirovina. Potrošak aromata za proizvodnju insekticida mogao bi u dogledno vrijeme narasti do 1000 t godišnje.

Najjači potrošač aromatskih ugljikovodika bit će svakako industrija umjetnih masa. Tu treba u prvom redu spomenuti fenol, koji će se trošiti u vrlo velikim količinama za proizvodnju fenoplasta. Umjetna štavila za kožu su po svom kemijskom karakteru slična fenoplastima. Veliki dio prirodnih štavila moći će se zamijeniti upotrebom odgovarajućih sintetskih sredstava. Time će se štediti naše šume, no prethodno treba osigurati odgovarajuće aromatske sirovine.

Fenol je osim toga ishodna sirovina za proizvodnju veoma važnog cikloheksanola, koji se dalje može preraditi u industriji poliamidnih vlakana.

Naftalin će kao sirovina za proizvodnju estera ftalne kiseline imati važnu ulogu, jer ti esteri služe kao omekšivači za polimerizaciju plastične mase, filmove iz celuloznih derivata i t. d. Znatne količine naftalina odnosno ftalnog anhidrida trošit će se za proizvodnju alkidnih smola.

Ovdje treba napomenuti i mogućnosti proizvodnje umjetnih voskova na bazi kloriranog naftalina. U industriji umjetnih masa ističe se posebno stirol zbog velike važnosti za proizvodnju nekih vrsti sintetskog kaučuka. Konačno tu treba napomenuti i vrlo cijenjene kumaronske i indenske smole, koje nastaju kao nusprodukti kod prerade aromatskih katrana. Potrošak aromata za industriju plastičnih masa može tokom vremena nastati veći od svih ostalih potrošaka. Već u ovom petogodišnjem planu trebat ćemo godišnje kojih 2000 t aromata za proizvodnju plastičnih masa.

Potrošak aromatskih ugljikovodika za proizvodnju eksploziva kretat će se u mirno doba u glavnom u određenim granicama, no potrebe vojne industrije mogu eventualno narasti u neograničenoj mjeri.

Pogledajmo područja industrijske i široke potrošnje, u kojima ćemo bez vlastitih izvora aromatskih ugljikovodika ostati ovisni o uvozu:

Sintetske organske boje za tekstil, kožu, papir, prehrambenu industriju i t. d.

Lijekovi za čovjeka i životinje.

Sredstva za konzerviranje hrane.

Pomoćna sredstva za preradu kaučuka i plastičnih masa, omekšivači, vulkanizatori i t. d.

Otapala i ekstrakciona sredstva za masti, ulja, voskove, kaučuk i t. d.

Fenoplastične mase (bakelit) za elektroindustriju i široku potrošnju.

Polistirolne mase (sintetski kaučuk).

Umjetna štavila za kožu.

Insekticidi.

Izolacioni (katranski) materijal za građevinarstvo i cestogradnju.

Eksplozivi na bazi trinitrotoluola.

Razumije se, da se ozbiljno moramo pobrinuti za osiguranje sirovinke baze tako važnih industrijskih grana, kao što su ovdje nabrojene. U prvom će redu biti važan zadatak naših ekonomista, da se odrede granice, unutar kojih će se kretati potrošak najvažnijih grupa ovih proizvoda, uzevši u obzir specifičnosti naše privrede i povećani životni standard naših ljudi. Na osnovu toga morat će se ustanoviti potreba na samim aromatskim sirovinama. Treba naime naglasiti, da će se proizvodnja gotovih produkata morati tako izbalansirati, da se sirovine troše u onom omjeru, u kojemu one nastaju prilikom proizvodnog procesa dobivanja aromata. Ti procesi su skoro svi obilježeni time, da se odnos iscrpka pojedinih aromatskih ugljikovodika ne da mijenjati u proizvoljnim granicama. Osim toga kod tih procesa nastaju veće ili manje količine nusprodukata, za koje će se morati pronaći mogućnosti prerade i upotrebe.

Naša zemlja danas još ne raspolaže spomena vrijednim izvorima aromatskih ugljikovodika, bilo u vidu pristupačnih izvornih sirovina, bilo u vidu postrojenja za dobivanje kemijski čistih aromata iz tih sirovina,

No baš zbog toga jedan je od najvažnijih zadataka kemičara, da svestrano ispituju sve moguće izvore aromatskih sirovina u našoj zemlji. Pogledajmo mogućnosti, koje nam se tu pružaju!

Priroda nam aromate nigdje ne pruža u takvom stanju i u takvim količinama, da bi oni nakon nekoliko osnovnih operacija mogli poslužiti za daljnu preradu. Masa organske materije biljnoga i životinjskoga svijeta sastoji se iz ugljikohidrata, masti i bjelančevina. Komplicirani aromatski spojevi nastupaju tek kao regulatori i pomoćni faktori procesa života, i to u veoma malim količinama. Osnovni se aromati — benzol, toluol i t. d. — ne nalaze skoro nigdje u prirodi. Kao što smo vidjeli iz dosadašnjih izlaganja, vrijedi za kemiju aromatskih spojeva ono isto,

što i za mnoge druge grane kemijske industrije; pokazuje se lakšim sintetizirati komplicirane molekule iz osnovnih najjednostavnijih spojeva, nego koristiti se višim i kompliciranijim molekularnim konstrukcijama, koje su konačnom produktu sličnije i na koje nailazimo već u prirodi. Stoga se i veliki broj raznih aromatskih biljnih ekstrakata dosada tek u neznatnoj mjeri mogao koristiti za prave sintetske postupke. Pogledajmo samo lignin koji kod kemijske prerade drveta otpada u velikim količinama, i koji u svom molekularnom sastavu bez sumnje sadrži aromatskih jezgara; ovaj otpadni produkt do danas u kemijskoj tehnici nije našao skoro nikakve primjene.

Daljne organske sirovine, koje bi mogle poslužiti kao izvor aromatskih ugljikovodika jesu ugljen i nafta.

Nafta tek u rijetkim slučajevima sadrži aromatske spojeve. Većinom se tu radi o hidroaromatima (cikloparafinima), koji obično kao takvi ne mogu poslužiti za kemijske sinteze. Pojava benzola, toluola i ksilola u nafti vrlo je rijetka. Naftalina i viših aromata uopće ne nalazimo. Cikloparafini, napose pak naftenske kiseline iz nafte, mogu biti od velikog tehničkog značaja, ali ne u smislu one vrsti kemijske proizvodnje, koju smo uvodno spomenuli. Osim toga je izolacija cikličkih spojeva iz nafte dosta kompliciran postupak, koji se obično ne provodi radi dobivanja aromata, već radi poboljšanja kvalitete pojedinih frakcija nafte. U tim se postupcima, — koji većinom baziraju na selektivnoj ekstrakciji, — ne može i neće polagati važnost na izolaciju pojedinih kemijski točno definiranih aromata, već se glavna važnost polaže na to, da se predmetne frakcije razdijele na razne kemijske grupe (parafine, naftene, aromate i sl.). Tako se u benzinu zbog povećavanja oktanskog broja teži za povećanjem sadržaja aromata i cikloparafina. Ovi isti spojevi međutim smetaju kod upotrebe rasvjetnog petroleja ili mazivog ulja. Oni se stoga vade u što je moguće većoj mjeri iz tih frakcija.

Naša domaća nafta sadrži cikličkih spojeva. Trebalo bi istražiti konstituciju tih spojeva, napose pak prisutnost benzola, toluola i ksilola, koji se na pr. u nekim mununjskim uljima nalaze u takvim količinama, da je njihova proizvodnja rentabilna. Najveći dio aromatskih ekstrakata naše domaće nafte, pogotovo, ako se odlučimo na selektivnu ekstrakciju nižih frakcija do 180°C, moći će poslužiti kao otapalo. Ako se u frakciji srednjeg i teškog benzina nađu aromati, koji bi mogli biti interesantni za organsku sintezu i čija bi količina dozvoljavala racionalno iskorištavanje, onda će se svakako pojaviti pitanje, da li da se umanjí raspoloživa količina benzina u korist sirovina za organsku kemijsku industriju. Odluku o tome moći ćemo donijeti tek kada budemo na čistu o ostalim mogućim sirovinama za aromatske ugljikovodike. Onaj dio cikličkih ekstrakata, koji se bude izvađio iz viših frakcije nafte, i koji neće moći poslužiti kao otapalo ili ekstrakciono sredstvo, — morat će se rezervirati za preradu u osnovne aromatske ugljikovodike prema postupcima, koje ćemo još spomenuti. Svakako je potrebno, da se istražni radovi oko selektivne ekstrakcije domaće nafte vode i s obzirom na problem opskrbljivanja naše kemijske industrije aromatskim sirovinama.

Ugljen u prirodnom stanju sadrži veoma malo aromatskih ugljikovodika, jedini su aromati viši fenoli. I za njih je pitanje, da li se oni kao takvi nalaze u ugljenu, ili su tek sekundarni proizvodi termičkog raspadanja. Bitumenske tvari u ugljenu u glavnom potječu iz biljnih voskova i smola (liptobiolitni ugljen) ili životinjskih masti i bjelančevina (saproelitni ugljen). Protivno celulozi i ligninu, te tvari ne podliježu u tolikoj mjeri procesu pougljenjivanja. One u glavnom zadržavaju svoj prvotni — alifatski — kemijski karakter. Ako se ugljen šveluje (do 550°C), onda se ti proizvodi doduše kemijski pretvaraju, no nearomatski karakter

dobivenog katrana još je uvijek jasan. Katran od švelovanja sadrži u glavnom parafine, nešto viših aromata, (dok benzola i naftalina nema nikada) organskih kiselina, ketona, estera, te do 30% viših fenola. Najjednostavniji fenol — karbolna kiselina, — u tom je katranu sadržan najviše do 1%. Smeđi i kameni ugljen se u pogledu katrana, dobivenih švelovanjem, razlikuju po tome, što katran smeđeg ugljena sadrži više parafina, ali manje aromata i hidroaromata. Sastav tih katrana se može prikazati kako slijedi:

	Treset	Smeđi ugljen	Kameni ugljen
Benzin . . . . .	—	6	—
Parafin . . . . .	2	32	1
Ulja (parafinska) . . . . .	13	44	25
Neutralne smole . . . . .	—	2	1
Fenoli i krezoli . . . . .	33	10	50
Ostatak (smola) i gubitak . . . . .	52	6	23

Pogledamo li način prerade i upotrebe katrana od švelovanja, onda ćemo vidjeti, da se ovaj materijal ne može smatrati sirovinom za aromatske ugljikovodike, koji bi se dali upotrebljavati u kemijskoj sintezi. Unatoč toga se s tog područja još ne možemo udaljiti, i to zbog toga, što u našoj zemlji postoje mogućnosti proizvodnje takvih katrana u velikim količinama. Zadatak naših kemičara mora biti, da se odgovarajućim postupcima postigne pretvaranje jednog dijela tih katrana u aromatske ugljikovodike. Prije nego razmotrimo te mogućnosti, zadržimo se nešto na uslovima švelovanja ugljena u našoj zemlji, t. j. na industriji, koja bi mogla postati glavnim izvorom sirovina za postupke aromatizacije.

Oplemenjivanje ugljena podvrgavanjem visokoj temperaturi ima dva cilja: prvo, dobivanje kvalitetnog, po mogućnosti metalurškog koksa, i drugo, dobivanje nusproizvoda, katrana i plinova. Pretežni dio našeg ugljena je geološki mladi. Mi raspoložemo velikim količinama lignita i smeđega ugljena. Ova se sirovina vrlo teško može podvrgavati koksovanju kod visoke temperature. Pod specijalnim se uslovima i uz stanovite tehničke mjere neki od naših ugljena daju švelovati kod više temperature; kod te temperature, koja je viša od normalne temperature švelovanja i niža od temperature koksovanja, nastaje polukoks, koji se može direktno ili nakon naknadnog koksovanja zajedno s kamenim ugljenom, upotrijebiti u metalurgiji, te katran, koji je još uvijek pretežno parafinskog karaktera, no koji ipak već sadrži nešto naftalina i veći postotak karbolne kiseline. Iscrpak katrana je po ovom postupku veći nego kod visokotemperaturnog koksovanja, no sadržaj kemijski upotrebljivih aromata još ne zadovoljava.

Švelovanje naših ugljena kod temperature do 600°C već se danas provodi u generatorskim pogonima, gdje rasplinjavanju ugljena prethodi istjerivanje bitumena u zoni predgrijavanja ugljena. Potrošak generatorskog i vodenog plina povećat će se kod nas svakako u znatnoj mjeri, — pomislimo samo na potrebe plinskih sinteza (benzina, metanola i t. d.), — a rasplinjavanju će u istom ili odvojenom procesu svakako prethoditi švelovanje uz dobivanje odgovarajućih katrana.

Preradi dobivenih katrana iz jedne i iz druge grupe ovdje nabrojanih mogućnosti švelovanja morat će se stoga posvetiti najveća pažnja, pogotovo kad se tu zasada radi o najlakše pristupačnom bitumenu za daljnu kemijsku preradu. Radovi, koji se vrše u našoj zemlji oko ispitivanja svojstava domaćih ugljena u vezi s mogućnostima švelovanja ili koksovanja, moraju o toj činjenici voditi računa.

S obzirom na svojstva raspoloživih ugljena moramo računati, da će naši domaći katrani u prosjeku imati nešto drukčiji sastav, no što se to obično u literaturi navodi pod katranom od švelovanja. Postotak benzina, parafina i ulja bit će nešto manji, a zato će sadržaj fenola i smole biti znatno veći. Činjenica, da naši generatorski katrani danas katkada sadrže i nešto aromatskih ugljikovodika, ne smije nas zavarati, budući da se ovdje vjerojatno radi o pogrešnom lokalnom pregrijavanju katranskih para u generatorskom pogonu.

Kod prerade tih katrana imat ćemo dvije mogućnosti: prvo, preradu destilacijom u cilju dobivanja benzina, parafina, srednjih ulja, smole i djelomično kemijski upotrebljivih fenola, i drugo, preradu kemijskim, eventualno i katalitičkim putem, u cilju pretvaranja parafinskih u aromatske ugljikovodike. Ovaj drugi put nije nikakva novost, no on se u drugim zemljama ne provodi u velikim razmjerima samo zato, što su do sada stajali na raspolaganju drugi lakše pristupačni izvori aromata. Izgleda, da se u posljednje vrijeme i ovdje nalazimo pred prekretnicom u razvoju tehnike. Mogućnosti proizvodnje visokotemperaturnog katrana su naime ograničene potrebom za metalurškim koksom. Katranski se derivati, naročito aromatski, međutim traže u sve većim količinama. Proizvodnja se katrana može povećati samo tako, da se povećaju iscrpaci katrana kod koksovanja. U tom se slučaju mora napustiti koksovanje kod visoke temperature iznad  $1.000^{\circ}\text{C}$  i preći na rad kod 500 do  $600^{\circ}\text{C}$ , dakle na švelovanje kamenog ugljena. Kod toga se iscrpaci katrana povećavaju od 3 do 4 na 8 do 10% od ugljena. Najvažniji je problem kod toga postupka dobivanje mehanički dovoljno čvrstog koksa. Taj se uslov može ispuniti samo upotrebom nekih naročito izabranih vrsti kamenog ugljena. Kod švelovanja mrkog ugljena dobivamo također do 10% katrana, no problem upotrebe otpadajućeg koksa je ovdje još teži. U jednom i u drugom slučaju nastaju pretežno nearomatski katrani, koji se po raznim postupcima u sve većoj mjeri prerađuju s ciljem dobivanja lakih, aromatskih ulja. Ti bi se postupci mogli primjeniti i na naše katrane.

Prerada katrana od švelovanja u cilju dobivanja aromata može da ide slijedećim putevima:

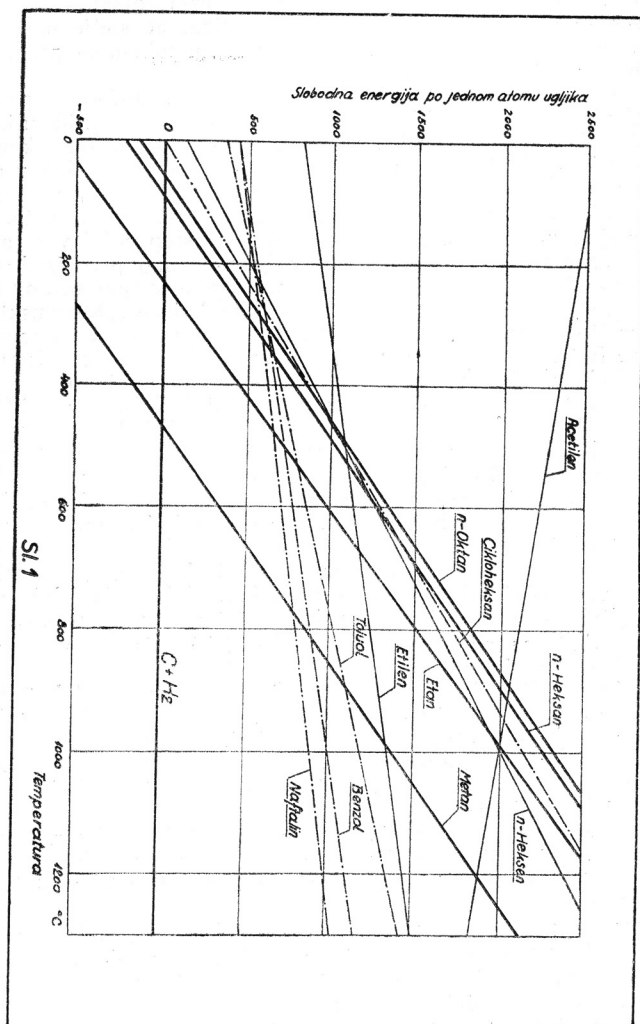
1) Podvrgavanje ekstremnim termičkim uslovima. Efekat tog postupka je uglavnom isti, kao kod prelaza niskotemperaturnog katrana u visokotemperaturni katran za vrijeme koksovanja. Iako se taj proces, ako se provodi odvojeno, a ne u koksnoj komori, može bolje nadzirati i regulirati, to se kod njega ipak mora računati s velikim gubicima u obliku koksa i plinova.

2) Podvrgavanje manje ekstremnim termičkim uslovima uz istodobnu upotrebu katalizatora, koji djeluju u smjeru dehidrogenizacije. Gubici na koksu su po tom postupku maleni, ali zato nastaje velika količina plinova.

3) Hidriranje pri povišenoj temperaturi uz upotrebu specifičnih katalizatora. Gubici po tom postupku su najmanji, no dobiveni produkti su velikim dijelom hidroaromatski. Stoga je potrebno, da se nadovezuje proces djelomične dehidrogenizacije.

Iz dosadašnjih izlaganja možemo zaključiti: priroda nam u životu i u rudnom svijetu ne pruža aromatskih ugljikovodika u takvim količinama i kvalitetama, da bi se moglo govoriti o mogućnostima neposredne proizvodnje. Aromati nastaju iz drugih organskih kemijskih grupa tek pod uplivom povišene temperature. Da bismo razumjeli razloge te pojave, a i uslove stvaranja aromata, potrebno je, da se kratko osvrnemo na termodinamičke osnove stabilnosti pojedinih ugljikovodika. Time će nam i teoretska podloga postupaka za proizvodnju aromatskih ugljikovodika biti razumljivija.

Na priloženoj shemi<sup>1)</sup> prikazana je slobodna energija stvaranja pojedinih ugljikovodika, — računajući tu energiju po jednom atomu ugljika, — u ovisnosti o temperaturi. Kako se kemijske reakcije odigravaju samo u smjeru najmanjeg termodinamičkog potencijala, t. j. u smjeru sma-



njenja slobodne energije, to su prema ovoj slici moguće samo one reakcije prelaza jednih ugljikovodika u druge, kod kojih linija slobodne energije finalnih produkata leži ispod one ishodnih produkata. To ne znači, da se takve reakcije nužno moraju odigravati. Ovim diagramom naime nisu obuhvaćeni zakoni kemijske kinetike, koja pojedine reakcije katkada praktički onemogućava, pogotovo kad se u našem slučaju ne radi o definiranim ravnotežima, već o veoma kompliciranim, ispre-

pletenim i isprekidanim lančastim reakcijama. Ovaj nam diagram međutim jasno može reći, koje su reakcije nemoguće. Linija ništice ovog diagrama pretstavlja slobodnu energiju stvaranja elemenata ugljika i vodika. Već iznad 200°C su s obzirom na ove elemente svi ugljikovodici osim metana nestabilni, a iznad 500°C se to odnosi i na metan. Ugljikovodici kod više temperature mogu postojati samo zato, što im je brzina raspadanja djelomično vrlo malena. Povišenom temperaturom raste slobodna energija stvaranja kod svih ugljikovodika osim kod acetilena.

Svijesni mnogih slabosti ovog diagrama, možemo iz njega ipak izvući nekoliko vrlo važnih zaključaka, koji se eksperimentalno daju potvrditi.

1. Metan je do 800°C najstabilniji ugljikovodik. On je konačna faza svih procesa termičke disocijacije. Iz njega se raspadaanjem stvaraju ugljik i vodik.

2. Tek iznad 800°C postoji vjerojatnost, da se iz metana stvaraju najprije naftalin, pa zatim benzol, toluol, a kod 1000°C etilen i kod 1200°C acetilen. Ovim temperaturama nije označena točka prelaza jednog ugljikovodika u drugi, već jedino točka ravnoteže, kod koje je moguće, da se navedene komponente pronađu u reakcionoj smjesi.

3. Kod niske temperature su parafini postojaniji od olefina; ovi kod više temperature pak ustupaju svoje mjesto aromatima. To nam tumači opću pojavu, da se kod umjerenih reakcionih uslova uglavnom stvaraju lančasti ugljikovodici, a tek iznad 400°C možemo računati s djelomičnim nastajanjem aromata. Praktički ta temperatura iz kinetičkih razloga ne leži ispod 700°C, osim ako se upotrebljavaju katalizatori.

4. Kako se linije slobodne energije homolognih ugljikovodika u glavnom dižu pod istim kutem, time da je energija nižemolekularnih pretstavnika skoro redovito manja od energije višemolekularnih, to se izvodi važni zaključak, da ne postoji mogućnost pretvaranja nižih homologa u više homologe direktnim putem, na primjer prelaz propana u heksan prostom dehidrogenizacijom. Obrnuti put je moguć.

5. Naftalin je stabilniji od benzola; ovaj je stabilniji od toluola. Praktički se taj zaključak potvrđuje time, što kod koksovanja ugljena prvenstveno nastaje naftalin, a tek u drugom redu benzol. Kod visoke pak temperature toluol i ostali supstituirani benzoli otejepljivanjem krajnjih lanaca prelaze u benzol.

6. Acetilen se tek kod visoke temperature može stvoriti iz ugljikovodika. Iz heksana nastaje acetilen kao intermediarni ili konačni produkt tek iznad 900°C. Što je viša temperatura, to je acetilen stabilniji.

7. Kao opće i vrlo važno pravilo za tehničku provedbu postupaka aromatizacije možemo prema tome zaključiti, da se aromatski ugljikovodici stvaraju iz nearomatskih tek pod uplivom povišene, djelomične čak i vrlo visoke temperature.

Kako u našoj zemlji iz navedenih razloga aromati nisu pristupačni iz visokotemperaturnih katrana, — osim možda u ograničenim količinama, — to se problem proizvodnje aromatskih ugljikovodika svodi na slijedeće dvije najvažnije točke:

a) proizvodnja nearomatskih ugljikovodika u što je moguće većoj mjeri,

b) aromatizacija tih ugljikovodika odgovarajućim postupcima.

Koji izvori nearomatskih ugljikovodika nam stoje na raspolaganju?

1. Katrani srednjeg i niskotemperaturnog švelovanja iz domaćih ugljena. Količine ovih katrana bi tokom vremena mogle postati vrlo znatne. Sinteza benzina po Fischer-Tropschu s kapacitetom od na pr. 20.000 t godišnje mogla bi, ako se ostvari na bazi rasplinjavanja

bituminoznog ugljena, dati kojih 6 do 8.000 t katrana godišnje. Kod proizvodnje od 500.000 t koksa trebala bi otpasti količina od najmanje 30.000 t katrana. Od ovih će se katrana

20 — 30% odvojiti kao fenoli, a

20 — 30% mogu preći kao sirovina u preradu za dobivanje aromata.

Naši tehničari i konstrukteri morat će u buduće posvetiti najveću pažnju dobivanju katrana kod svih postupaka kod kojih postoji mogućnost izlučivanja bituminoznih sastojina iz ugljena pri povišenoj temperaturi, (švelovanje, generatorski pogoni i t. d.). Gdje god je to moguće treba preći na generatorski pogon.

2. O mogućnostima dobivanja aromatskih i hidroaromatskih frakcija iz naših domaćih nafte smo već govorili. No uz to ćemo tokom prerade većih količina nafte u budućnosti svakako raspolagati nekim srednjim frakcijama, — teški benzin i lagani petrolej — za koje eventualno neće biti dovoljno primjene. Ovdje prije svega mislimo na smanjivanje potroška petroleja za rasvjetu. Ove se frakcije doduše djelomično daju upotrebljavati kao gorivo za traktorske motore, no pitanje je, hoće li se sva raspoloživa količina moći potrošiti. Te su frakcije svakako vrlo dobra sirovina na krakovnje. No one mogu i poslužiti za djelomičnu ili potpunu aromatizaciju.

3. Švelovanjem naših bituminoznih škrljevaca dobit ćemo znatne količine ugljikovodika, koje su nakon vađenja neposredno upotrebljivih sastojina, (benzina i parafina), podesni za kemijsku obradu u cilju dobivanja aromata ili benzina.

4. Jedan daljnji ugljikovodik, kojim raspolazemo u znatnim količinama jest zemni plin, metan.

5. Konačno treba kao moguće sirovine za aromatizaciju napomenuti acetilen,

teške — otpadne — frakcije kod prerade nafte,

heksan i heptan iz benzina,

rafinerijske plinove, — (etan, propan, butan),

kreozotna ulja iz destilacije drveta.

Aromatizaciju ovih sirovina možemo provoditi na razne načine.

Parafinski naftni derivati, (frakcija 170 do 250°C) i odgovarajuće frakcije katrana iz ugljena i bituminoznih škrljevaca mogu se podvrći termičkoj obradi. Niže frakcije iz ekonomskih razloga za takav postupak ne bi došle u pitanje, a kod visokih frakcija bi takav energični kemijski zahvat urodio suviše velikim gubicima u obliku koksa i plinova. U smislu izloženih termodinamičkih zakonitosti moralo bi do aromatizacije doći iznad 600—700°C. Kao primjer takvog postupka možemo navesti rumunjski Sarmiza-postupak<sup>2)</sup>, koji parafin-bazičnu sirovinu u četiri stepena zagrijavanja bez tlaka i katalizatora pretvara dalekosežno u aromate.

Sirovina se najprije rasplinjava kod 300°C, kod 500°C dolazi zatim do krakovanja u niže parafine i olefine, koji se u slijedećem stepenu — kod 600°C — cikliziraju, a u četvrtom stepenu — kod 700 do 750°C — dolazi do dehidrogenizacije uz stvaranje aromata. Parafinbazični petrolej se po tom postupku sa 65% može pretvoriti u benzin, (ostatak su više frakcije, plin, koks i gubitak); 85% tog benzina sastoji se iz aromata. Od toga su oko 15% čistog benzola i 10% toluola, 1% od sirovine prelazi u naftalin. Ovaj i njemu slični postupci svakako traže sirovinu bogatu na vodik, a tu možemo osigurati praktički samo iz parafinskih naftinih frakcija.



Na vodik u siromašniji — dakle djelomično aromatskej odnosno hidroaromatske sirovine možemo preraditi po novom engleskom Catarole-postupku<sup>3</sup>), koji uz upotrebu bakrenog katalizatora i kod temperature od oko 700°C, bez tlaka, sirovinu s oko 50% pretvara u aromate, dok se ostatak sastoji iz zasićenih i prije svega oko 40% nezasićenih plinova. O važnosti tih plinova za kemijske sinteze ne treba govoriti. Ovaj visoki iscrpak na olefinskim plinovima je naročito interesantan zato, što obični rafinerijski plinovi sadrže do 20%, a kokсни plinovi do 6% olefina, što odgovara u prvom slučaju 2 do 5, a u drugom slučaju svega 0,8% od ishodne sirovine. U Catarole-postupku se naprotiv kojih 20% ishodne sirovine pretvara u olefinske plinove. Kako je iscrpak aromata po tom postupku to veći, što je sirovina bogatija na cikličkim spojevima, to smatramo, da je ovaj put za naše prilike osobito podesean, jer omogućava preradu svih produkata, koje inače moramo klasificirati kao manje ili više otpadne: aromatski ekstrakti nafte, srednja katranska ulja iz škriljevaca i ugljena, uključujući tu eventualno i više, direktno neupotrebive fenole.

Sastav dobivenih aromata u Catarole-postupku je otprilike sljedeći:

Benzolske frakcije oko 65%  
Naftalinske frakcije oko 15%  
Antracenske i više frakcije oko 15%  
Smola oko 10%.

Do sada nabrojene metode aromatizacije su postupci krakovanja. Biti će stoga svakako potrebno, da se pitanju krakovanja nafte pristupi samo s ciljem dobivanja benzina, već i s obzirom na potrebe kemijske industrije na aromatima. Postoji naime bez daljnijega mogućnost, da se kombinacijom postupaka postigne zadovoljenje jednih i drugih potreba. Time bi se eventualno izbjeglo podizanje više tvornica s vrlo sličnim uređajima. Zadatak je naših istraživača, da ispitaju, u kojoj se mjeri gore navedene sirovine s uspjehom mogu upotrijebiti za termičku aromatizaciju.

Ostatak od destilacije nafte — mazut — bio bi teoretski po svom elementarnom sastavu (oko 88% ugljika i 8% vodika) najpodesejniji za proizvodnju aromatskog katrana, no iz termodinamičkih i kinetičkih razloga ne možemo računati s time, da se taj produkt glatko daje aromatizirati. Termička stabilnost krupnih lančastih molekula mazuta je tako malena, da kod zagrijavanja, — prije stvaranja aromata — dolazi do raspadanja u ugljik i vodik. Praktički se stoga čisto termičko krakovanje tih produkata i ne provodi, budući da bi došlo do velikih pogonskih smetnji zbog neobičnih količina koksa, koje bi se u tom procesu stvarale. No postupci, kod kojih dolazi do hotimičnog pregrijavanja takvih ostataka (na pr. kod karburiranja plinova), dokazuju, da se i ovim putem može doći do aromatskih ugljikovodika.

U vezi s problemom prerade teških ostataka, pa i ugljena, u cilju dobivanja aromata, treba naglasiti mogućnosti hidriranja. Kao što je poznato, mogu se za taj postupak upotrebljavati sva moguća kruta i tekuća bitumina. Iako su postupci hidriranja ugljena i raznih bitumena razrađeni prvenstveno radi dobivanja benzina, to danas postoje tehničke mogućnosti, da se proces vodi u smjeru dalekosežne aromatizacije. Tako na pr. jedna nova tvornica u S. A. D. hidrira teške frakcije nafte tako, da izbjegava stvaranje lakših produkata, koji vriju ispod 90°C. Ovim se načinom dobiva oko 80% laganog ulja sa 40 do 50% aromata, od kojih 15 do 20% sačinjavaju toluol. Ova tvornica time godišnje proizvodi oko 16.000 t toluola. Po jednom drugom postupku<sup>4</sup>) se na sličan način preraduju teška katranska ulja, — dakle sirovine, koje u sebi djelomično već

sadrže cikličke molekularne konfiguracije, — time da se na postupak hidriranja nadovezuje kod nižeg tlaka (30 do 100 at) i temperature od 450—500°C proces dehidriranja. Ovaj se proces pospješuje upotrebom katalizatora iz nikal- i volfram-sulfida. Kao treći primjer navodimo postupak, prema kojemu se aromatska frakcija, koja se dobiva selektivnom ekstrakcijom iz nafte ili katrana, kod 500 do 600°C i oko 500 at može pretvoriti u toluol i benzol, i to upotrebom specijalnih katalizatora, koji pospješuju cijepanje i hidriranje odnosno dehidriranje. Ti katalizatori se osnivaju na elementima Fe, Mn, Zn s dodatkom molibdenova, vanadijeva i volframova sulfida. Konačni produkti ovih postupaka ovise dakako u velikoj mjeri o sastavu polaznih sirovina.

Mogućnosti dobivanja aromata u procesima hidriranja vrlo su široke. Ako polazimo od parafinskih sirovina (na pr. mazuta) onda je potrebno upotrebljavati katalizatore, koji pospješuju cijepanje i aromatizaciju. Ako polazimo od djelomično aromatskih sirovina (na pr. od selektivnog ekstrakta mazivog ulja, ili od viših katranskih frakcija), onda se u prvoj fazi procesa mora postići iscrpno hidriranje uz istodobno otcjepljenje svih na aromatima supstituiranih parafinskih lanaca, a naknadno treba nadovezati posebni proces dehidrogenizacije, kako bi nastali benzol i njegovi homolozi. Do danas nažalost još ne raspoložemo skoro nikakvim istražnim radovima o mogućnostima i rezultatima hidriranja naših bitumenskih sirovina.

Kod svih se do sada navedenih postupak aromatizacije katranskih frakcija u većoj ili manjoj mjeri gube fenoli, koji ulaze u reakcionu smjesu u vidu viših fenola. (Računamo s tim, da su za kemijske sinteze važni krezoli i karbolna kiselina već u toku prethodnih operacija izvađeni). S obzirom na naročito kritičnu situaciju, koju u pogledu tih jednostavnih fenola susrećemo u našoj bilanci potreba aromata, postavlja se zadatak pronalazjenja drugih mogućnosti za pretvaranje viših fenola u niže fenole, i to sa što većim iscrpcima. Ako bismo na pr. potrebu od recimo 1.000 t karbolne kiseline uspjeli pokriti iz prerade visokotemperaturnog katrana, onda bismo morali preraditi najmanje 50.000 t tog katrana. To je za naše perspektive za sada ogromna količina. Treba se stoga poslužiti s onih 20 do 30% viših fenola, koje nalazimo u katanu od švelovanja. Kod prelaza niskotemperaturnog u visokotemperaturni katan nam je praksa koksovavanja pokazala put, kojim treba ići. Ako ne želimo pribjeći sintezi fenola iz benzola, onda moramo pristupiti pronalazjenju postupaka, kojima bi se termičkim ili drugim putem viši fenoli pretvorili u niže. Ovaj problem do sada nije tehnički razrađen, no za nas on iz specifičnih razloga može imati prvorazrednu važnost.

Vrlo je interesantan postupak pretvaranja heksana i njegovih viših homologa direktnim zatvaranjem prstena u aromate<sup>5)</sup>. Prema tome heksan prelazi u benzol, heptan u toluol, oktan u etilbenzol i t. d. Ova reakcija teče sporo, no uz upotrebu vrlo aktivnih katalizatora mogu se parafini u jednoj fazi skoro 100%-tno pretvoriti u aromate. Kao katalizator služi gel kromova oksida, koji se pomoću amonijaka taloži iz vrlo razrijeđenih otopina kromova nitrata. Postupak se provodi kod temperature od 400 do 550°C. Poznato je, da kromov oksid djeluje u smislu dehidrogenizacije, te se na osnovu toga reakciona shema lako može protumačiti. Plinovi, koji nastaju kod ove metode aromatizacije sadrže do 90% vodika. Katalizator je vrlo osjetljiv; on gubi svoj aktivitet u prisutnosti vodene pare i u slučaju visoke reakcione temperature (uslijed rekristalizacije gela). Ovaj se postupak može primijeniti i na pojedine frakcije benzina, no tok i produkti reakcije su u tom slučaju manje pregledni. Za naše prilike ova mogućnost aromatizacije neće doći u obzir, dokle god ne raspoložemo suviškom benzina.

Novije vijesti<sup>6)</sup> javljaju, da je sintezom po Fischer-Tropsch-u uspelo dobiti uz uobicajene normalne parafine i izoparafine pa čak i arome. Vjerojatno je, da je ovo posljednje uspelo uz pomoć kromoksidnih katalizatora. Ako bi takva sinteza kod nas danas sutra postala predmetom ozbiljnih razmatranja, onda bi se mogućnostima dobivanja aromata u toku ili poslije sinteze ugljikovodika iz vodenog plina morala posvetiti puna pažnja.

Razmotrimo konačno i plinovite ugljikovodike, koji nam stoje na raspolaganju!

Tu je u prvom redu acetylen, kojeg u velikim količinama možemo proizvoditi iz kalcijeva karbida. Poznato je, da naša zemlja raspolaže povoljnim uslovima za proširenje već postojeće razmjerno velike proizvodnje kalcijeva karbida. No unatoč toga treba napomenuti, da se diskutiraju i druge metode proizvodnje acetilena. To ćemo razumjeti, ako uočimo velike količine električne energije, koja je posredno ili neposredno potrebna za dobivanje acetilena. Dok se kod direktne sinteze iz elemenata u električnom luku može računati s iscrpkom od svega 2 g po kWh, dotle se taj iscrpak kod dobivanja preko kalcijeva karbida penje na 90 g, a kod sinteze iz metana ili drugih ugljikovodika (u električnom luku) na 100 g.

Acetylen se kod povišene temperature i povišenog tlaka polimerizira s dobrim iscrpkom u benzol. Ova je reakcija već dugo poznata.<sup>7)</sup> Ako je temperatura viša, onda dolazi do sekundarnih reakcija polimerizacije i rastvaranja. Kod rada pri atmosferskom tlaku potrebne su za polimerizaciju acetilena tako visoke temperature, da postoji velika vjerojatnost razgradnje u ugljik i vodik. Ako dođe do ovog procesa raspadanja, onda ga je u tehničkim aparaturnama teško zaustaviti zbog velike količine topline, koja se razvija pri raspadanju. Ugljik se pojavljuje u obliku koksa i čađe. Teoretski bi se reakciona temperatura dala sniziti upotrebom višega tlaka. Zbog eksplozivnosti acetilena ta mjera tehnički nije provediva. No isti se efekat postizava upotrebom površinski aktivnih kontakata, na pr. aktivnog ugljena. U jednom se prolazu na taj način kod 650°C oko 75% acetilena može pretvoriti u katran. Ostatak se acetilena vraća u proizvodni proces. Dobiveni katran sadrži oko 50% laganog ulja (do 170°C), 20% srednjeg i teškog ulja, 20% antracenskog ulja i 10% smole. Iz katrana možemo izolirati preko 35% čistog benzola, oko 4% toluola, 0.5% ksilola i 15% čistog naftalina. Ovdje se bez sumnje radi o vrlo vrijednom katranu, koji se odlikuje svojim visokim postotkom benzola i odsutnošću sumpornih i dušičnih organskih spojeva. Prilikom polimerizacije stvaraju se u manjim količinama etilen i drugi nezasićeni plinovi.

Računamo li po kg acetilenskog katrana utrošak od 3 kg kalcijeva karbida, onda imamo bazu za komercijalno ocjenjivanje ovog postupka. Držim, da bi detaljna ekonomsko-komercijalna analiza u našim prilikama dala povoljne rezultate.

Slične pojave kao kod stvaranja acetilenskog katrana opažamo kod termičke razgradnje metana. Kao intermediarni produkt termičkog rastvaranja metana pojavljuju se metinski radikali i acetylen. Iznad 1.000°C, kod vremenski ograničenog djelovanja temperature i u odsutnosti nekih katalitički djelujućih elemenata, mogu se ovi međufazni produkti zadržati tako dugo u stabilnom stanju, da imaju vremena za polimerizaciju. Katran, koji kod toga nastaje, veoma slični acetilenskom katranu, jedino što mu je sadržaj viših frakcija veći. Oko 60% laganog ulja sastoji se iz benzola; nadalje ima oko 8% toluola, 9% ksilola i 10% naftalina. Količina teškog ulja ovisi o uslovima reakcije, i ona može biti 2 do 3

puta veća od laganog ulja. Plinovi koji izlaze iz reakcione posude sadrže nerazgrađenog metana, vodika, etilena i drugih olefina. Metan se na taj način u jednom prolazu može aromatizirati s iscrpkom, koji dosiže 15%. Nerazgrađeni se metan može vratiti u aparaturu u cilju daljnje razgradnje, ili pak može poslužiti za druge svrhe. Visoke temperature ovoga postupka su uzrokom znatnih tehničkih poteškoća prilikom njegova ostvarenja. U SAD su izgrađene tvornice, koje proizvodnju aromatskih ugljikovodika iz zemnog plina kombiniraju s dobivanjem vodika i poluaktivne čađe. Vodik nakon čišćenja služi za sintezu amonijaka i za hidriranje derivata nafte. G. 1940. proizvedena je u SAD oko 1 milijarda m<sup>3</sup> vodika, od toga se dobilo termičkom disocijacijom zemnoga plina oko 50%, t. j. 50 milijuna m<sup>3</sup>. Za našu je zemlju s obzirom na njeno bogatstvo na zemnom plinu ova mogućnost dobivanja aromata i vodika vrlo interesantna, te se prilikom diskusije o najpovoljnijem načinu prerade zemnog plina svakako mora uzeti u obzir.

Ovim smo zaključili pregled mogućih izvora aromatskih ugljikovodika. Kako vidimo, naša zemlja raspolaze dovoljnim mogućnostima za proizvodnju ovih važnih sirovina, no uslovi za svestrano korišćenje tih izvora se tek moraju stvoriti. Stoga treba predložiti:

1. Da se prilikom svih mjera, koje idu sa korišćenjem naših bituminoznih sirovina ozbiljno uvažavaju mogućnosti proizvodnje aromatskih ugljikovodika za kemijsku industriju.

2. Da se u postojećim uređajima, u kojima postoji mogućnost proizvodnje katrana iz domaćeg ugljena, posveti puna pažnja dobivanju što većih količina kvalitetnog katrana.

3. Da se ispituju mogućnosti pretvaranja viših fenola iz naših domaćih katrana u niže fenole.

4. Da se pristupi ispitivanju, koji od gore navedenih postupaka najbolje odgovara našim uslovima, te da se poveća i osigura domaća sirovinna baza za jednu tvornicu, koja će raspoložive ugljikovodike odgovarajućim postupcima pretvoriti u aromate.

#### LITERATURA

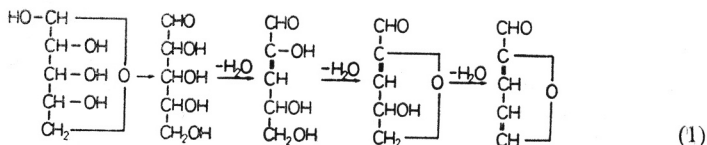
- 1) A. W. Francis, Ind. Eng. Chem., **20**, 272 (1928).
- 2) F. P. 828.251 (1937), Rev. Pétrolif., Nr. 797, 1001 (1938).
- 3) Ch. Weizmann, E. P. 552.115; E. P. 552.551; E. P. 575.769; E. P. 575.771; E. P. 575.383; E. P. 574.963.
- 4) M. Pier i saradnici, DRP 733.239 (1943); L. A. Stengeli R. Norris Shreve, Ind. Eng. Chem., **32**, 1212 (1940).
- 5) H. S. Taylor i J. Turkevich, Trans. Faraday Soc., **35**, 921 (1939).
- 6) Fr. Fischer, Oel u. Kohle, **39**, 517 (1943).
- 7) N. Zelinski, Ber., **57**, 264 (1924).

## O NOVIJOJ PRIMJENI FURFUROLA U ORGANSKOJ KEMIJSKOJ INDUSTRIJI

P. Mildner

Furfurrol se dobiva destilacijom pentozana odnosno pentozna sa razrijeđenim mineralnim kiselinama prema sumarnoj formuli:  $C_5H_{10}O_5 - 3H_2O = C_5H_4O_2$ . Iako je postanak furfurola na ovaj način bio već dugo poznat to se tek 1932 g. Ch. D. Hurd<sup>1)</sup> potanje pozabavio tim pitanjem. On je konstatirao, da čista ksiloza grijanjem sa  $P_2O_5$  i cijelim nizom soli daje samo jako malo furfurola. Isto tako ne dobiva se furfurolo utjecajem  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ , oksalne i trikloroctene kiseline, već samo u

neznatnim količinama. U dobrom iskorištenju dobiva se samo djelovanjem razrijeđene HCl odnosno H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na ksilozu. Kod temperature vrenja dobiva se sa HCl dvostruko veća količina furfurola, nego što je dobivamo sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> istog normaliteta. Kuhanjem pod tlakom mijenja se ovaj odnos. Važno je, da se stvoreni furfural smjesta odestilira, jer se kuhanjem pod povratnim hladilom na 18,8%-tnom HCl već za dva sata razgradi cca 60% furfurola. Iskorištenje ovisi osim toga o temperaturi, koncentraciji kiseline i o trajanju destilacije. Arabinoza daje uz iste uvjete manje količine furfurola, a ramnoza daje manje metil-furfurola, tako da vjerojatno postoji neka veza između brzine mutarotacije pentozna i iskorištenja na furfurolu. Na osnovu sposobnosti stvaranja furanskog prstena kod keto-ksiloza možemo da napišemo slijedeći mehanizam za dobivanje furfurola:



Sirovine i načini dobivanja furfurola. Iako za dobivanje furfurola dolaze u obzir sve materije, koje imaju pentozane to se ipak u industriji upotrebljavaju samo nekoje. U USA najvažnija je sirovina ljske od zobi, koje imaju 30—35% pentozana. Principi dobivanja kod Quaker Oats Co je slijedeći<sup>2)</sup>: Ljuske se hidroliziraju u ležećim rotirajućim autoklavima, gdje dolazi 5%-tna H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pod tlakom od 4—6 atmosfera. Tlak ostaje konstantan 6—8 sati, a stvoreni furfural se kontinuirano otpušta, tako da što kraće vrijeme ostaje u dodiru s kiselinom. Smjesa furfural-vodena para dolazi u odjeljivač, gdje se ljske odstrane a zatim ulazi u kolonu, gdje se odijeli u tri frakcije. Prva frakcija sadrži uglavnom vodu sa tragovima organskih kiselina, druga sadrži nisko hlapive tvari kao što su to metanol, aceton i acetaldehid, a treća sadrži 98—99%-tni furfural.

Osnove za ovaj rad izradili su La Forge i Mains<sup>3)</sup> još g. 1923. Od g. 1930. mnogi su nastojali poboljšati ovaj postupak. Tako su Arbusov i Lugovkin<sup>4)</sup> predložili, da se radi sa 0,5—2%-tnom H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pod tlakom od 8—10 atm i na taj su način dobili skoro teoretske iscrpke (kod slame 9,3% furfurola). Osim tih imade još dosta prijedloga, da se dodaju otpine soli specijalno NaCl<sup>5)</sup> i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>6)</sup>. Izrađen je i postupak, gdje se furfural dobiva tako, da se u prvom stepenu otope pentozani i hidroliziraju u pentoze, a u drugom stepenu se onda furfural dobiva iz pentozna. Ovaj način dolazi specijalno onda u obzir, kad se želi sačuvati celulozu i upotrebiti je za proizvodnju papira ili viskoze.

Općenito možemo računati kod tehničkog procesa sa iskorištenjem od 10%, računato na suhe zobene ljske; kod laboratorijskog ispitivanja dobivalo se do 15%.

Druga važna sirovina su kukuruzni klipovi. Ovdje su postupak izradili La Forge i Mains u godinama 1918—1924 i on čini osnovu za kemijsku preradu klipova u furfural još i danas. Kako su klipovi bogati na pentozanima, a njihovo izluživanje i hidroliza se dade lako provesti, to je još g. 1921. La Forge<sup>7)</sup> ukazao na mogućnost odijeljenog dobivanja furfurola uz čuvanje celuloznog dijela u klipu. Prema njegovom patentu obrade se klipovi kratko sa vrućom vodom pod tlakom (180°, 2 sata), pri čemu se već stvori nešto furfurola, zatim se celulozni ostatak odijeli

filtracijom, a tekućina još jednom kuha pod tlakom. Iskorištenje iznosi 7,8% furfurola, računato na težinu klipova. Od g. 1941. specijalno u USA postali su kukuruzni klipovi važna sirovina za dobivanje furfurola, zbog povećanog potroška furfurola u rafinerijama ulja kao i za ekstraktivnu destilaciju za dobivanje 1,3-butadiena<sup>8, 9)</sup>. G. 1945. izradili su D u n n i n g i L a t h r o p<sup>10)</sup> postupak za kontinuirani proces saharifikacije poljoprivrednih otpadaka, specijalno kukuruznih klipova. Kukuruzni klipovi sadrže 28,1% pentozana, 36,5% celuloze i 10,4% lignina. Prema njihovom postupku hidroliziraju se pentozani sa razrijeđenom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i ekstrahiraju tako, da se postigne što je moguće veće odjeljivanje pentozna od heksoza. U otopini tada imamo ksiloza-furfurol otopinu, koju u vakuumu frakcioniramo. Ova otopina imade od prilike slijedeći sastav: ksiloza 15%, destroza 0,3%, furfurol 1,75%, octena kiselina 2%, sumporna kiselina 3,4%. U koloni se odijeli azeotropna smjesa furfurol-voda, a ostaje 15% otopina ksiloze, koja se može opet preraditi na furfurol kuhanjem pod tlakom uz razrijeđenu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ili se može nakon neutralizacije pustiti da prevrije u butanol-aceton sa *Clostridium butilicum*, odnosno *Aerobacter aerogenes* u 2,3-etilenglikol.

Preostala celuloza i lignin ponovno se hidrolizira, da se dobije otopina dekstroze, iz koje se vrenjem dobiva alkohol.

Treća važna sirovina, iz koje dobivamo furfurol je drvo. U ovom slučaju furfurol je nusprodukt. U Americi je izrađen postupak, da se prije saharifikacije tvrdog drveta sa parom pod tlakom dovrši konverzija pentozana u furfurol i oslobodi octena kiselina. Iskorištenje na furfurolu iznosi 7%, octenoj kiselini 4,6%, a metanolu 0,4% po težini, ako se kao sirovina uzme crveni hrast. Kod prerade bukovog drveta na celulozu od velike je važnosti pitanje furfurola. Celuloza sa sadržajem na furfurolu preko 5% ne može se upotrebiti za dobivanje umjetne svile.

J a y m e<sup>11)</sup> je izradio postupak za odjeljivanje furfurola iz bukovog drveta. Drvene strugotine predhidroliziraju se sa 20%-tnom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 sata kod 70—80°. Iz hidrolizata dobiva se destilacijom sa vodenom parom furfurol u količini od 7—7,5%. Ostatak se može preraditi u iskorištenju od 32—34% na drvenjaču sa sadržajem od 92%  $\alpha$ -celuloze, prema sulfatnom postupku. Prema jednom patentu od Henkela<sup>12)</sup> dobiva se furfurol na isti način iz slame. U Sovjetskom Savezu posvetilo se studiju dobivanja furfurola mnogo pažnje. Specijalno su na tom području radili Č e l i n c e v i V o r o b j e v a<sup>13)</sup>. Kao sirovina došle su kod njih u obzir ljsuske od suncokreta<sup>14)</sup>, otpaci lana<sup>15)</sup>, ljsuske od pamučike<sup>16)</sup> i ostaci iz ekstrakcije tanina iz hrasta<sup>17)</sup>.

### Upotreba furfurola

A. Kao otapalo. Furfurol i najveći dio njegovih derivata kao furfuralni alkohol i tetrahydrofurfuralni alkohol otapala su za celulozne estere, vinilne spojeve, fenole i uopće za tvari sa aromatskim karakterom. Osim toga se furfurol upotrebljava kao sredstvo za odstranjivanje boja i kao otapalo za lakove. Esteri i eteri furfuralni i tetrahydrofurfuralni alkohola su izvrsni plastifikatori. Upotreba furfurola kao otapala za smole i kaučuk zadnjih je godina znatno opala, jer su se našla druga otapala koja su bezbojna i bez mirisa. Jedino u specijalnim slučajevima, kad je potrebno da lakovni film imade veliku otpornost prema vodi, upotrebljava se furfurol, kao i kod nanašanja boja na kožu<sup>18)</sup>, koje tada vrlo dobro prijanjaju.

B. Kao selektivno otapalo. Furfurol imade veliko značenje kao selektivno otapalo i njegova upotreba na tom području postaje sve veća. Izgleda da će najveća primjena furfurola biti baš na tom polju.

Osnovne radove na tom području izradio je Hercules Powder Co (1917.—1929)<sup>19</sup> i to specijalno za čišćenje manje vrijednih drvenih smola. Furfurol odstranjuje tvari, koje bojadishu sirovu smolu i taj proces je revolucionirao tu industriju prošlih deset godina.

Postupak je slijedeći: Tamna smola otopi se u benzinu i doda se furfurol. Tada se zagrije, dok ne nastane homogena otopina, a zatim ohladi na sobnu temperaturu pri čemu se furfurol odijeli sa najvećim dijelom nečistoća a gornji sloj, koji se sastoji iz benzina, smole i nešto furfurola, odijeli se i ponovo doda nešto furfurola, te ohladi na  $-12^{\circ}$ . Na taj se način odijeli ostatak nečistoća, a u gornjem dijelu preostane čista smola sa otapalima. Otapala se destilacijom odijele i vraćaju u proces. Dobivena smola je tako svijetla, da se može upotrijebiti u industriji papira i sapuna na mjesto kolofonija.

Furfurol se nadalje upotrebljava za rafinaciju mazivnih ulja<sup>20, 21</sup>). Zbog male hlapivosti može se upotrijebiti i kod viskoznih ulja, kod povišene temperature. Radi se po protustrujnom principu; zbog velike gustoće odijeli se furfurolni sloj brzo, a ostatak se odijeli destilacijom djelomično s vodenom parom, djelomično u vakuumu. Odjeljivanje furfurola je kvantitativno, a gubici su vrlo maleni (0,2%). Kod čišćenja ulja mogu se pomoću furfurola odstraniti nafteni, sumporni spojevi i aromati. Rafinacijom Diesel-ovog ulja pomoću furfurola, kako se upotrebljava u SSSR (Naftjanoe Hoz. 1936.) znatno se popravljaju svojstva Diesel ulja.<sup>21</sup>

Kod rafinacije vegetabilnih i animalnih ulja uzima se furfurol već dugo godina kao selektivno otapalo. Iz lanenog ulja dobiva se selektivnom frakcionacijom ulje, koje po svojim osebinama vrlo sliči Perilla ulju (jedn. broj 196). Sojino ulje daje kao ekstrakt ulje, koje imade sušivost ekvivalentnu lanenom ulju, a kao rafinat ostaje jestivo ulje. Iz ostatka može se izdvojiti tokoferol i sterol<sup>22</sup>). Osim toga upotrebljava se furfurol za obogaćenje ribljih ulja (tranova) na vitaminu A i D<sup>22, 23</sup>) i za čišćenje antracena i antrakina<sup>24</sup>).

Interesantna je mogućnost odjeljivanja kod jednostavnih nižih ugljikovodika. Tako se kod  $0^{\circ}\text{C}$  iz plinova kod krakovanja u destilacijama, odjeljuje ekstraktivnom destilacijom n-butan od 2-butena, izobutan od 1-butena i 1,3-butadien od 1-butena što je kod modernih postupaka za dobivanje sintetskog butadiena i za njegovo čišćenja od velike važnosti<sup>8, 9</sup>).

C. Kao dodatak benzinu. U sve većoj mjeri dodaje se furfurol benzинима kod nekih velikih američkih koncerna (Texas Co, Standart Oil Co) i to u količinama od 0,1% djelomično sam, a djelomično sa drugim antidetonatorima. Na taj se način dobivaju oktanski brojevi do 99 i navodno se time postizava potpunije sagorijevanje, sprečava čađenje svijećica i dobiva elastičniji hod motora.

Kod Diesel ulja dodaje se furfurol zajedno s gorivim uljima, frakcija iznad  $150^{\circ}$ , a pod nekim uslovima i sa frakcijama nižeg vrelišta. Smjese su jako postojane; do odjeljivanja dolazi tek ispod  $0^{\circ}\text{C}$ , viskozitet teških ulja jako se smanjuje, a furfurol, koji praktički dolazi u količinama od 5—25% djeluje i kao antidetonator<sup>25</sup>).

D. Kod umjetnih smola<sup>26)</sup>. 50% proizvedenog furfurola troši se danas u fenoplastima. Osim sa fenolom upotrebljava se furfurol i sa mokračevinom i tiomokračevinom, a furfuralkohol sa dimetilomokračevinom. Fenol furfuralne smole su u mnogim svojstvima bolje od formaldehidnih, naročito obzirom na otpornost prema vrućini, kiselinama i alkalijama, a isto tako su im bolja i mehanička i električna svojstva. Furfurol je osim toga vrlo jeftina sirovina. Ova njegova prednost dolazi još više do izražaja zbog njegove veće molekularne težine; iskorištenje na gotovom kondenzacionom produktu veće je nego kod niskomolekularnih aldehida, kao što je formaldehid a prema tome se i relativno manje vode odijeli. Kod reakcije 96 dijelova furfurola i 94 dijela fenola gubi se samo 18 dijelova vode, dok kod reakcije od 80 dijelova formalina i 94 dijela fenola gubi se 68 dijelova vode. Zbog visokog vrelišta furfurola, koje leži iznad temperature kondenzacije, imade vrlo malo gubitaka, temperatura reakcije se lagano održava, pa se lagano dobiva materijal bez pukotina i mjehura. Budući da je furfurol otapalo za fenole i primarne kondenzacione produkte, to reakcija teče u homogenoj otopini. Dobivene smole se daju lagano otvrdnuti, i potrebno im je samo malo naknadne obrade. Osim ovih prednosti imade i nekih loših strana: potrebno je nešto duže vrijeme reakcije, nego kod formaldehida, a osim toga smole su crne, što ograničava njihovu upotrebu.

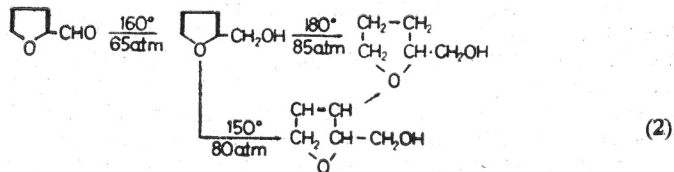
Kondenzacija se provada kao kod formaldehidnih smola, pa i katalizatori kiseli i bazični su im jednaki. Imademo i iste kondenzacione stupnjeve novolak, rezol, rezit. U zadnje doba razvile su se furfuralkohol-formaldehid<sup>27)</sup> i furfural alkohol-fenolne smole<sup>28)</sup>.

Furfurol i furfuralkohol rezinificiraju s kiselinama uz stvaranje netopivih produkata, što se može upotrijebiti kao izvršno sredstvo za impregnaciju poroznih materijala stvaranjem smole in situ.

U Americi se na veliko upotrebljava furan cement. Tako se prema jednom patentu iz 1945. god. (Atlas Mineral Products Co) dobiva furan cement miješanjem furfuralkohola, polivinilbutirata, ugljena i p-toluolsulfonske kiseline ili p-toluolsulfoklorida. Ova smjesa pripravlja se neposredno prije uporabe, a služi kao cement za opeke, kod gradnje obloga sigurnih proti koroziji ili za prevlačenje čeličnih ploča, lišenog željeza ili betona (U. S. Pat. 2,366.049 26. XII. 1945.).

### Produkti hidriranja furfurola

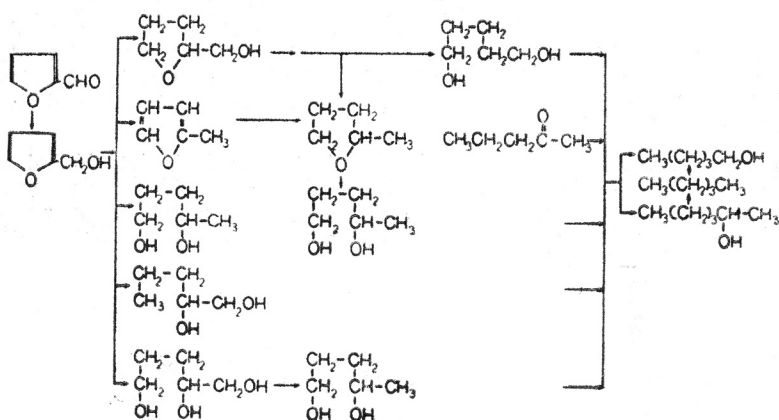
Produkti, koje dobivamo hidriranjem furfurola su u prvom redu furfuralkohol i tetrahidrofurfuralkohol. Mehanizam hidriranja s reduciranim Ni kao katalizatorom obradili su prvi Komatsu i Matsumoto<sup>29)</sup>. Prema njihovim istraživanjima mehanizam hidriranja je slijedeći:



Tetrahidrofurfuralni alkohol može se dalje reducirati na pentandiole, pentanole i konačno na pentan. Djelomično nastaje redukcija u metiltetrahidrofuran, tetrahidrofuran i butanol.

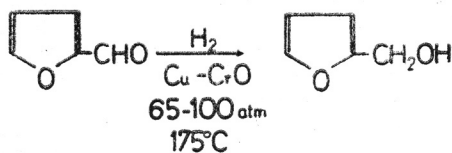


Proces hidriranja teče na slijedeći način:



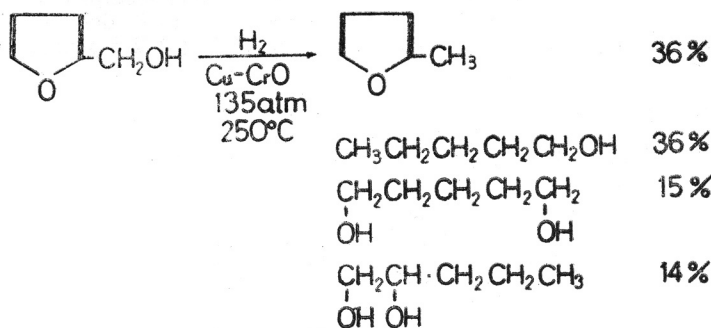
(3)

Prema izboru katalizatora i uvjetima hidriranja možemo dobiti određeni produkt. Ako se kao katalizator uzme bakreni kromit<sup>30)</sup>, tada se kod temperature od 175° reducira samo postrani lanac, a jezgra ostane nepromijenjena. Industrijski se redukcija furfurola u furfurilni alkohol provada uz dodatak 1—2% bakrenog kromita kod temperature od 175° i tlaka od 65—100 atm. Iskorištenje na furfuralalkoholu iznosi 96—99% teorije



(4)

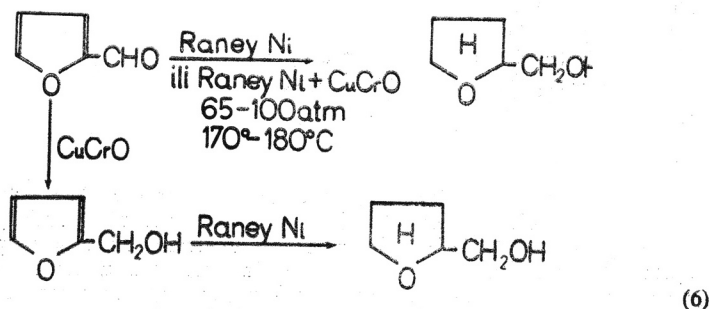
Kod viših temperatura nastaje cijepanje prstena. Hidriranjem furfurilalkohola A d k i n s<sup>31)</sup> dobio je smjesu od metilfurana, 1-pentanol, 1,5-pentandiola i 1,2-pentandiola.



(5)

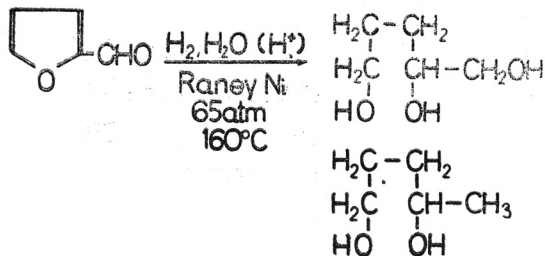
Ujedno je pokazao, da kod temperature od 175°C i dužeg trajanja reakcije nastaje smjesa pentandiol (1,2) i pentadiol (1,5) u 70%-tnom iskorištenju. Upotrebom Ni na kremenoj zemlji kod 120° i 30 atm<sup>32)</sup> dobivamo prema visini temperature razne produkte. Kod 100—150°C dobivamo tetrahidrofurfural u iskorištenju od 95%, a ostatak je smjesa glikola. Kod 200—220°C dobivamo u 97%-tnom iskorištenju pentandiole i amilni alkohol.

Sa Raney Ni<sup>33)</sup> može se furfural reducirati u furfuralni alkohol uz neke uvjete opreza, jer temperatura, kod koje nastaje hidriranje u jezgri, leži samo nešto iznad temperature za redukciju CO grupe. Sa Raney Ni dobivamo iz furfurola ili furfuralalkohola u 70—80%-nom iskorištenju tetrahidrofurfuralalkohol:



U literaturi su navedeni slučajevi, da je iskorištenje na tetrahidrofurfuralalkoholu 95% naročito, ako se reakcija provodi kod niže temperature (100—125°C) kroz dulje vrijeme. U industriji se tetrahidrofurfuralni alkohol dobiva direktno iz furfurola sa smjesom Raney Ni i bakrenog kromita, kod 170—180°C za 45—90 minuta.

Konačno Cannizzarovom reakcijom dobivamo furfuralalkohol uz furankarbonsku kiselinu. Kako su esteri ove kiseline od važnosti, to se u industriji posvetilo toj reakciji dosta pažnje. Radi se kod temperature ispod 20°C i dobiva alkohol u iskorištenju od 25—30%<sup>34)</sup>. Ako se reakcija provodi u prisutnosti formaldehida, koji u toku reakcije pređe u mravlju kiselinu, tada se mogu dobiti veća iskorištenja na furfuralalkoholu<sup>35)</sup>. Hidriranjem furfurola sa Raney Ni u kiselom vodenom mediju dobivamo i pentantriole. Tako Leuck, Porkorny i Peters<sup>36)</sup> dobivaju kod tlaka od 65 atm. i 160°C smjesu od 1,4-pentandiola i 1, 2, 5-pentantriola.

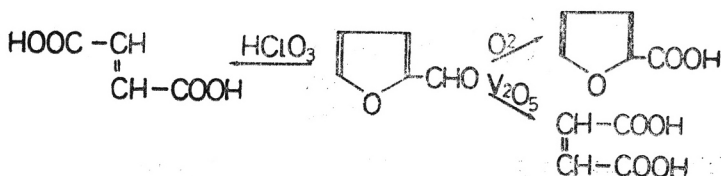


## Oksidacija furfurola

Kod oksidacije furfurola dobivamo prema uvjetima rada furankarbonsku kiselinu (piroslužnu), maleinsku ili fumarnu kiselinu.

Furankarbonsku kiselinu dobivamo, kao što smo već prije spomenuli, kod Cannizzaro-reakcije, a najvećim dijelom se proizvodi oksidacijom sa zrakom u prisutnosti  $\text{Ag}^{37}$ ). Postoji jedna opća metoda za oksidaciju furanskih spojeva sa postranim lancem u karbonske kiseline. Reakcija teče uz dodatak kalijeve ferocijanida<sup>38</sup>), a furanska jezgra ostaje nakon reakcije nepromijenjena. Na taj se način može oksidirati silvan (2-metilfuran), dimetil-furan, furilmetilketon, furfuralkohol, furfural, furfuralacetone, 2-metil-3-furankarbonska kiselina i dr.

Kod katalitičke oksidacije furfurola u maleinsku kiselinu upotrebljavaju se najviše vanadijski spojevi kao katalizatori. Katalizatori su  $\text{V}_2\text{O}_5$  sa ili bez nosača<sup>39</sup>), cinkov vanadat i druge kombinacije vanadija sa aluminijem, alkalijama ili bizmutom. Furfurol kao i hidrirani produkti furfurola zamagle se sa  $\text{O}_2$  ili zrakom, i prevode preko katalizatora zagrijanog na 300—400°C. Iskorištenje iznosi 25—35%, a ako se upotrijebi piroslužna (furankarbonska), tada je iskorištenje i 60% teorije. Kod vrlo velikog viška zraka (20—100 puta) iskorištenja su i 90%<sup>40</sup>).



(8)

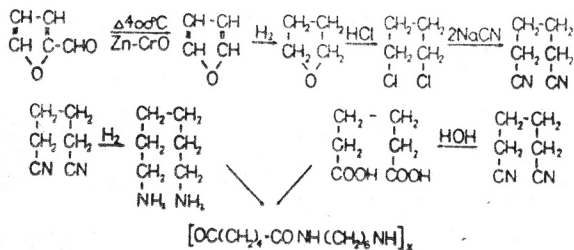
Pod utjecajem klorata u prisutnosti vanadin-željeza ili vanadin-aluminija kao katalizatora oksidira se furfural u fumarnu kiselinu<sup>41</sup>). Prema ruskim radovima iskorištenja iznose 74%<sup>42</sup>).

## Upotreba furfurolnih derivata

Jedno od velikih područja, u koje je ušla furanska kemija, područje je superpoliamida. G. 1947. izradio je Dupont postupak za dobivanje Nylona iz furfurola<sup>43</sup>). Sinteza polazi iz furana, koji se u industrijskom mjerilu i kontinuirano proizvodi iz furfurola katalitički u plinovitoj fazi. Furfurol prelazi sa parom preko specijalnog cink-kromit katalizatora kod 400°C.

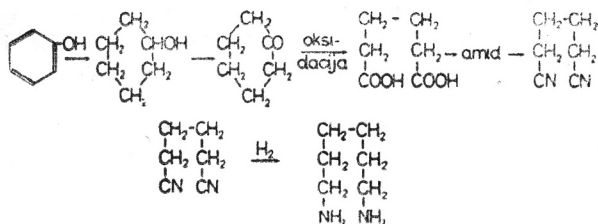
Redukcijom dobivenog furana preko niklja ili kojeg drugog katalizatora dobiva se tetrahidrofuran. U autoklavu sa vodenom otopinom HCl pod tlakom od 16,5 atm i temperature od 180°C dolazi do otvaranja prstena a 1,4-diklorbutan je jedini produkt. Uz povoljno odabranu koncentraciju reaktanata i vraćanjem u proces dobivenih nusprodukata dobiva se kvantitativno iskorištenje na 1,4-diklorbutanu. Dobivanje adiponitrila provada se u prisutnosti jednog otapala, pomoću kojega odjeljujemo stvoreni adiponitril od NaCl i drugih reakcionih produkata. Nakon destilacije sirovog adiponitrila dobiva se nekorozivna tekućina velike čistoće.

Adiponitril redukcijom daje heksametilendiamin, a hidrolizom adipinsku kiselinu. Iz toga vidimo da su obe komponente potrebne za Nylon dobivene iz furfurola.



(9)

Standardni proces dobivanja Nylona polazi od benzola odnosno fenola.

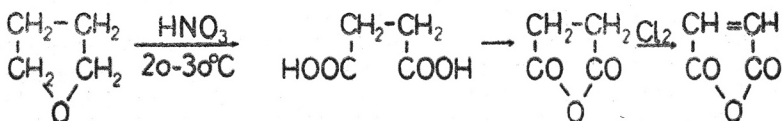


(10)

Kako vidimo put preko furfurola imade prednost da mimoilazi dobivanje adipinske kiseline kod dobivanja heksametilendiamina. S druge strane manje je pogodno proizvesti adipinsku kiselinu iz furfurola, već se s nekih strana predlaže, da se iz furfurola proizvede samo heksametilendiamin, a da se kod produkcije adipinske kiseline ostane na klasičnoj metodi. Za sada se po ovoj metodi ne dobiva jeftinija sirovina, ali se može očekivati da će u najskorije vrijeme upotrebom tetrahydrofurana i adiponitrila, odnosno 1,4-diklorbutana kao izlaznih sirovina u velike pojeftiniti ova produkcija.

Tetrahydrofuran je vrlo reaktivna kemikalija. On je izvrsno otapalo za umjetne smole, kao što su celulozni esteri i eteri, sintetska guma i alkidali. Ujedno je najbolje otapalo za polivinilklorid i poliviniliden klorid.

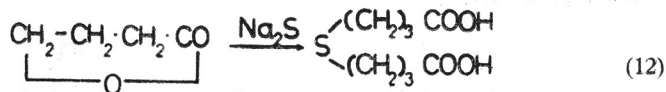
Oksidacijom tetrahydrofurana sa dušičnom kiselinom dobiva se u vrlo dobrom iskorištenju jantarna kiselina. Uvađanjem klora u rastaljeni jantarni anhidrid kod 170—200°C dobiva se maleinski anhidrid.



(11)

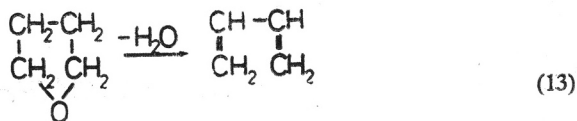
Tetrahydrofuran može se oksidirati i sa zrakom ili kisikom u prisutnosti Co kao katalizatora. Ovom oksidacijom dobiva se butirolakton.

Oksidacija provada se kod 120°C i 6,5—13 atm. U Njemačkoj se butirolakton proizvadao u industrijskom mjerilu, specijalno kao sirovina za Periston. Butirolakton sa alkalijskim sulfidima daje tiodimaslačnu kiselinu.



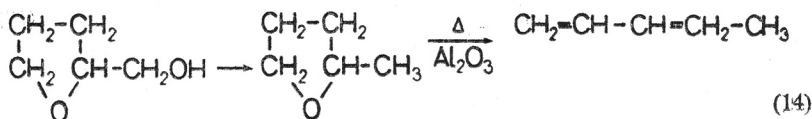
Esteri ove kiseline sa etilheksanolom daju Plastomol TAH, jedan od najboljih plastifikatora za polivinilklorid.

Kada se smjesa vodene pare i tetrahidrofurana prevodi preko fosfatnog katalizatora kod 270°C, nastaje butadien.

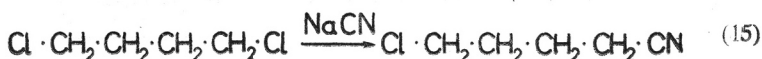


Na ovaj način su Nijemci za vrijeme rata na veliko izrađivali butadien za sintetski kaučuk.

U USA su se također bavili problemom dobivanja sirovina za sintetski kaučuk iz furfurola odnosno tetrahidrofurfurilalkohola. Oni su nastojali dobiti piperilen (1,3-pentadien). Piperilen je bliži prirodnom kaučuku od butadiena. Sinteza polazi iz tetrahidrofurfurilalkohola.



Iz 1,4-diklorbutana sa NaCN odbiva se δ-klorovaleronitril, koji je interesantna ishodna sirovina za bifunkcionalne derivate sa dugim lancem.

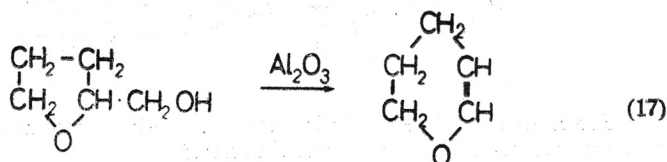


Iz njega se sa alkalnim sulfidima vrlo lagano dolazi do bis(4-cijano-butil)-sulfida.

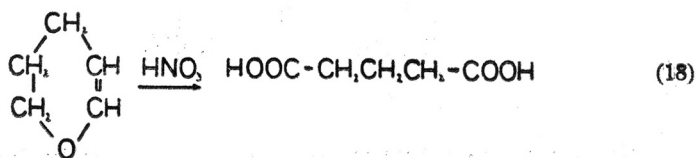


Odgovarajuća kiselina (tiodivalerijanska) esterifikacijom daje izvrsne plastifikatore, koji su po vrijednosti jednaki sebacatima.

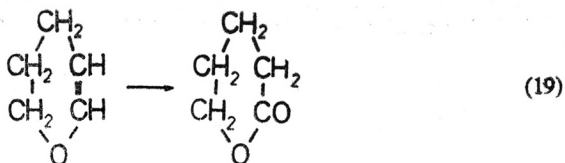
Tetrahydrofurfurilalkohol daje dehidracijom dihidropiran<sup>44)</sup>, koji je vrlo reaktivan. Tvrtka DuPont ga već proizvodi na veliko. Dehidracija se provada tako, da pare alkohola kod povišene temperature prevodimo preko  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



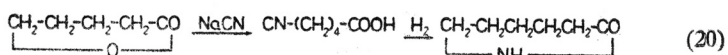
Oksidacijom dihidropirana sa  $\text{HNO}_3$  dobiva se u dobrom iskorištenju vrlo čista glutarna kiselina.



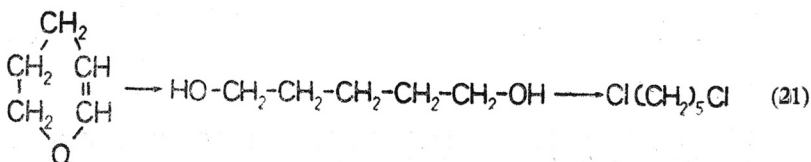
S druge strane oksidacijom sa zrakom uz Co katalizator i vodu dobiva se valerolakton, koji se može dobiti i prevođenjem 1,5-pentandiola preko bakra kod povišene temperature.



Iz valerolaktona grijanjem sa  $\text{NaCN}$  dobiva se cijanovalerijanska kiselina a iz nje hidriranjem kaprolaktam, važna sirovina za superpoliamide.



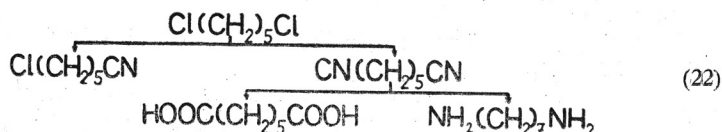
Priprava 1,5-dikloropentana iz dihidropirana nešto se razlikuje od priprave 1,4-diklorobutana iz tetrahydrofurana. Otvaranje šesteročlanog prstena sa  $\text{HCl}$  mnogo je teže nego kod tetrahydrofurana, tako da reakcija teče preko 1,5-pentandiola.



Sam 1,5-pentandiol pruža vrlo interesantne izgledе za sintezu raznih omekšivača i plastmasa.

Iz 1,5-diklorpentana sa NaCN dobiva se ili pime'onitril ili 5-klorokapronitril. Hidrolizom pime'onitrila dolazi se do pimelinske kiseline, a redukcijom do heptametilendiamina. Na taj je način moguće industrijski provesti sintezu pimelinske kiseline, koja je do nedavno bila rijetkost.

5-klorokapronitril daje redukcijom sa Na<sub>2</sub>S bis-(5-cijanoamil)-sulfid, koji isto tako može poslužiti kao sirovina za plastifikatore.

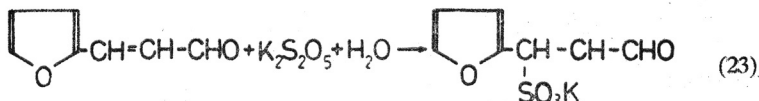


Furfurol, odnosno njegovi derivati upotrebljavaju se nadalje u industriji gume i to furfuralamin, tetrahidrofurfurilamin i merkaptobenzotiazolderivati furfurola.

Živi preparati furfurola<sup>45)</sup> i furfuralkohola<sup>46)</sup> upotrebljavaju se kao insekticidi.

U posljednje vrijeme sintetizirano je nekoliko farmaceutskih produkata i to Dormovit. Furmethide, koji je furfuraltrimetilamonijev jodid i Furacin. Furacin je izvrstan kemoterapeutik, a može u nekim slučajevima zamijeniti penicilin i streptomycin. Furacin je 5-nitro-2-furfural-semikarbazon. Direktnom nitracijom furfurola u octenom anhidridu<sup>47)</sup> dobiva se 5-nitrofurfurol. Ova reakcija čini osnov industrijskom dobivanju Furacina, kojega u USA proizvodi Eaton Laboratories.

Kondenzacioni produkti sa sulfonskim kiselinama aromatskih spojeva ili fenola kao i sulfokiseline α-furilderivata, upotrebljavaju se kao sredstva za kvašenje, emulgatori i sredstva za dispergiranje<sup>48)</sup>. Tako se iz furilakrilne kiseline dobiva spoj, koji ima kation-aktivna svojstva.



I u našoj zemlji mogla bi se razviti furanska kemija, jer imamo za to sve potrebne uvjete. Razvitkom furanske kemije bio bi udaren temelj novoj organskoj kemijskoj industriji kod nas, a to bi pripomoglo ne samo razvitku kemijske industrije, nego i ostalim granama industrije.

#### LITERATURA

- 1) Hurd, Ch. D., Isenhour L. L., J. Amer. Chem. Soc., 54, 317 (1932).
- 2) Miner C. S., Brownlee H. J., U. S. Pat., 1 735.084 (1929).
- 3) La Forge F. B., Mains G. H., Ind. Eng. Chem., 15, 823 (1923).
- 4) Arbusov A. E., Lugovkin B. P., Chem. Zentr., 1935, I, 3044; Rus. Pat., 81.434.

- 5) Mirlis D. J. Sergel L. M., Rus. Pat., 31.433.  
6) U. S. Pat., 2,078,241.  
7) La Forge F. B., Ind. Eng. Chem., 13, 1024 (1921).  
8) Buell C. K., Boatright R. S., Ind. Eng. Chem., 30, 605 (1947).  
9) Happel, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 42, 189 (1946).  
10) Dunning J. W., Lathrop E. C. Ind. Eng. Chem., 37, 24 (1945).  
11) Jayme G., Schorning P., Holz als Roh-u. Werkstoff, 3, 273 (1940);  
Jayme G., Papierfabrikant, 38, 277 (1940).  
12) Henkel GmbH, Franc. Pat., 831702 (1938).  
13) Čelincev N. W., Vorobjeva A. F., Chem. Zentr., 1934 I, 123.  
14) Belov P., Chem. Zentr., 1932, I, 2994; Četverikov N., ibid. 1933, I, 305; Vigovski G., ibid., 1935, I 3068; Sadikov V. S., ibid. 1936, I, 672; Četverikov N., Lazarev A., ibid. 1937, II, 1283.  
15) Orlov N., Riklis S. G., ibid., 1935, I, 1316.  
16) Rus. Pat., 49.014 (1937).  
17) Demičuk L. Subkova S., Chem. Zentr., 1936, I, 2021; C. G. Skogh, Franc. Pat. 794.096.  
18) Quaker Oats Co, U. S. Pat., 1,760,076.  
19) Hercules Powder Co., Brit. Pat., 253.082 (1926) i 275.862; Kaiser H. E., Hancock R. S., U. S. Pat., 1,715,084; 1,715.085; 1,715.088 (1929).  
20) Manley R. E. Mc Carty R. E., Gross H. H. Oil gas J. No 23 78 (1934).  
Bryant G. R. Manley R. E., Mc Carty B. Y., ibid., No. 52, 50 (1935);  
Gulf Res. and Devel. Co, U. S. Pat., 2, 141, 085 (1930).  
21) Kemp L. C. Jr., Hamilton G. B., Ind. Eng. Chem., 40, 220 (1948).  
22) Gloyer S. W., Ind. Eng. Chem., 40, 228 (1948).  
23) Kodak-Pathe, Franc. Pat., 809.527 (1937).  
24) Selden Co. Brit. Pat., 304.179 (1928); U. S. Pat., 1,845.281 (1934).  
25) Fleming A. H., Brit. Pat., 461.671; Švic. Pat., 187.127 (1937).  
26) Norton A. J., Ind. Eng. Chem., 40, 236 (1948).  
27) Harvey M., U. S. Pat., 2,343,972 (1944); Zerweck W., Heinrich E. Pinten D., U. S. Pat., 2,306.924 (1942).  
28) Kortn E., U. S. Pat., 2,321.493 (1943).  
29) Komatsu S., Masumoto M., Bull. Chem. Soc. Japan, 5, 241 (1930);  
Chem. Zentr., 1930, II, 2865; Adams, Kaufmann, J. Amer. Chem. Soc., 45 3029 (1923).  
30) Grundmann Ch., Angew. Chem., 54, 469 (1941).  
31) Adkins H., Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper and Nickel Catalysts, Madison 1937.  
32) Schering-Kahlbaum A. G., D. R. P., 555,405 (1932).  
33) Paul R., Bull. Soc. Chim. France, (5), 4, 846 (1937).  
34) Gilman H., Selby W. M., Iowa State Coll. J. Sci., 5, 15 (1930); Hurd Ch. D., Garrett J. W., Osborne E. N., J. Amer. Chem. Soc., 55, 1082 (1933).  
35) Rodionov V. M., Fedorova A. M., Chem. Zentr., 1937, II, 3446.  
36) Leuck G. J., Porkorny J., Peters F. N., U. S. Pat., 2,097.493 (Nov. 2, 1937).  
37) Quaker Oats Co., U. S. Pat., 2,041,184.  
38) Brown E. V., Iowa State Coll. J. Sci., 11, 227 (1938).  
39) C. H. Boeringer Sohn DRP., 478.726 (1929); Selden Co. Franc. Pat. 689.610  
40) C. H. Boeringer Sohn. Brit. Pat., 297.667 (1928).  
41) Serdjukov V. J. Andrejev D. K., Rus. Pat., 38,145 (1935) i 38.635.  
42) Buligina A. H., Chem. Zentr., 1934, II, 4019.  
43) Kirkpatrick S. D., Chem. Eng., 1947, 100.  
44) Schniepp L. E., Geller H. H., J. Amer. Chem. Soc., 68, 1646 (1946).  
45) Phatak N. M., Leake C. D., J. Pharmacol. exp. Therapeut., 56, 265 (1936); 58, 155 (1936).  
Borzini G., Marini Bettolo G. B., It. Pat., 379,411 (17 Nov. 1939).  
46) Gilman H., Wright G. F., J. Amer. Chem. Soc., 55, 3302 (1933).  
Borzini G., Marini Bettolo G. B., Ric. Sci. Progr. tecn. Econ. naz., 10, 878 (1939).  
47) Gilman H., Wright G. F., J. Amer. Chem. Soc., 52, 2550 (1930).  
48) Röhm u. Haas Co., U. S. Pat., 1,770.635 (1930); British Celanese Ltd., Brit. Pat., 322.727 (1928), Franc. Pat., 681.036; Deribas D., Schiller G., Chem. Zentr., 1932, I, 3530; Celanese Corp. of America, U. S. Pat., 1,928.647—648 (1934); Vasnesenski N. N., Rus. Pat., 38.619 (1935); American Cyanamid Co., U. S. Pat., 2,402.510 514.